

PHOTOKATALYTISCHER OZONSENSOR AUF DER BASIS VON MESOPORÖSEM INDIUMOXID

Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades

— Dr. rer. nat. —

des Fachbereichs 07

Mathematik, Informatik, Physik und Geographie der
Justus–Liebig–Universität Gießen

vorgelegt von
Thorsten Wagner
aus Gießen

Institut für Angewandte Physik
der Justus–Liebig–Universität Gießen
Mai 2010

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl in der Zeit von Juli 2005 bis Mai 2010 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl
Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Tiemann

Inhaltsverzeichnis

Versicherung	i
Einleitung	iii
1 Zusammenfassung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Stickstoff-Physisorption	7
2.2 Mesoporöse Materialien	12
2.2.1 Einführung	12
2.2.2 Mesoporöse Materialien, Herstellung mit Hilfe von starren Templaten	14
2.2.3 Endotemplatisierte Metalloxide	22
2.3 Temperaturstabilität mesoporöser Indiumoxide	24
2.4 Indium(III)-oxid	27
2.4.1 Kristallstruktur	28
2.4.2 Sauerstoff-Diffusion im Volumen	31
2.4.3 Chemische Verarmung	31
2.4.4 Sensormechanismus	33
2.4.5 Defekt-Modell: Ursache für die hohe Ladungsträgerkonzentration .	34
2.4.6 Bandstruktur und Bandlücke	38
2.4.7 Materialdaten	39
3 Experimentelles	43
3.1 Synthesen	44
3.1.1 SBA-15	44
3.1.2 KIT-6	44
3.1.3 Mesoporöses Indiumoxid	44
3.1.4 Sensorpräparation	45
3.2 Analytik	46
3.2.1 Röntgenbeugung	46
3.2.2 Stickstoff-Physisorption	46
3.2.3 Transmissions-Elektronenmikroskopie	46
3.2.4 Raster-Elektronenmikroskopie	46

3.2.5	Ozonalysator	46
3.3	Messaufbauten	47
3.3.1	Monochromator, LED, Sensorblock	47
3.3.2	Gasmischer	49
3.3.3	Ozongenerator	50
3.3.4	Pulsmessbox	50
3.3.5	Logarithmierer	51
3.3.6	Elektrometer	52
4	Ergebnisse	55
4.1	Synthesen	56
4.1.1	Mesoporöse Silika	56
4.1.2	Mesoporöses Indiumoxid mit SBA-15- und KIT-6-Templat	57
4.2	Einfluss des Sauerstoff-Partialdrucks	61
4.2.1	Messungen bei Raumtemperatur ohne Beleuchtung	61
4.2.2	Messungen bei Raumtemperatur mit Beleuchtung (LED, 460 nm)	63
4.2.3	Messungen bei 150 °C Betriebstemperatur	64
4.2.4	Messungen bei 250 °C Betriebstemperatur	65
4.3	Einfluss von Bestrahlung mit UV-Licht	68
4.3.1	Messungen in synthetischer Luft, mesoporöses Material	68
4.3.2	Messungen in Stickstoff, mesoporöses Material	69
4.3.3	Messungen in synthetischer Luft, unstrukturiertes Material	70
4.3.4	Messungen in Stickstoff, unstrukturiertes Material	70
4.4	Ozonmessungen	75
4.4.1	Einfluss der Beleuchtung auf die Sensitivität und die Dynamik der Ozonreaktion	75
4.4.2	Zeitkonstanten für die Ozonreaktion	76
4.4.3	Einfluss des Messverfahrens	79
5	Diskussion	81
5.1	Morphologie der Sensorschichten	82
5.2	Sauerstoffdiffusion im Indiumoxid	85
5.3	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf das Sensorsignal	86
5.3.1	Gleichgewichtseinstellung zwischen „eingefrorener“ Volumensauerstoffkonzentration und umgebender Atmosphäre	86
5.3.2	Gleichgewichtseinstellung bei Partialdruckwechsel	89
5.3.3	Ionosorption/Sauerstoffeinbau gefolgt von einer Umladung der Oberfläche	90
5.4	Einfluss der Beleuchtung	91
5.4.1	Desorption von Adsorbaten	92
5.4.2	Elektron-Loch-Paar-Erzeugung	93

5.4.3	Photoreduktion	93
5.4.4	Sauerstoffdiffusion	97
5.5	Vergleich mit anderen, Indiumoxid-basierten Sensoren	101
5.6	Dicke der Verarmungszone, Debye-Länge	105
5.7	Auswirkungen des Messverfahrens	106
A	Untersuchung Pd-Alterung EXAFS/XANES	109
A.1	Aim of the proposed experiment and description of the scientific background	110
A.1.1	Working principle of resistive semiconductor gas sensors	110
A.1.2	Sensitivity enhancement by catalyst clusters	110
A.1.3	Ageing of the sensing layers	112
A.1.4	Aim of the proposed experiments	112
A.1.5	Synthesis of the catalyst-loaded sensing materials	112
A.2	Description of the results expected and their scientific relevance	113
A.2.1	Fundamental gain	113
A.2.2	Practical gain	113
A.3	Results	114
	Tabellenverzeichnis	117
	Abbildungsverzeichnis	119
	Literatur	125

Versicherung

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit eigenständig und mit keinen weiteren als den angegebenen Hilfsmitteln erstellt habe. Die Arbeit wurde zuvor für keine staatliche oder wissenschaftliche Prüfung in gleicher oder ähnlicher Form eingereicht.

Gießen, den 21.5.2010

Thorsten Wagner

Einleitung

Ozon ist ein gesundheitsgefährdendes Gas, welches durch den UV-Anteil der Sonneneinstrahlung erzeugt wird. Auch wenn seit 2004 eine Verringerung der mittleren Ozonkonzentration zu verzeichnen ist und der von der Europäischen Union festgelegte Richtwert für bodennahes Ozon von $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Richtwert für die Unterrichtung der Bevölkerung) nur noch selten überschritten wird, bewegen sich die Konzentrationen in den Monaten Juli und August doch regelmäßig in einem als nicht mehr unbedenklich eingestuften Bereich von über $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Aus diesem Grund ist ein kostengünstiger und portabler Ozonsensor für den Einbau in ein mobiles Gerät von großem Interesse für den persönlichen Gesundheitsschutz.

Auf Grund der robusten Bauart, der hohen Sensitivität und der geringen Stückkosten sind Gassensoren auf Halbleiterbasis, sogenannte Chemiresistoren, prinzipiell für solche Massenanwendungen geeignet. Sie werden unter anderem zur Überwachung der Luftgüte in Gebäuden oder Fahrzeugen eingesetzt. Dabei geht es z.B. um die Erkennung flüchtiger organischer Substanzen (VOCs, Gebäudetechnik) oder von Stickoxiden (Fahrzeug, Umluftklappensteuerung). Eine starke Einschränkung stellt jedoch der relativ hohe Energieverbrauch herkömmlicher Halbleitergassensoren dar. Die Schichten werden üblicherweise auf mehrere hundert Grad Celsius geheizt, um zum einen die Umsetzung der Zielgase auf der Halbleiteroberfläche zu gewährleisten und zum anderen die Gleichgewichtseinstellung der sensitiven Schicht zu beschleunigen. Letzteres führt zur Verringerung der Ansprechzeiten und Drifteffekte. Die benötigten Heizleistungen in der Größenordnung von einem Watt bei kontinuierlichem Betrieb verhindern den mobilen Einsatz. Es existieren zwar verschiedene Ansätze zur Reduzierung der benötigten Heizleistung wie z.B. Miniaturisierung und pulsweiser Betrieb der Heizung, jedoch wird dadurch der technische Aufwand zur Herstellung der Sensoren und der Steuerelektronik und in Folge auch der Preis erhöht.

Der in dieser Arbeit vorgestellte Ansatz basiert auf der Nutzung photokatalytischer Effekte. Das betrachtete Zielgas Ozon reagiert bereits bei Raumtemperatur auf der Halbleiteroberfläche. Dies führt sehr rasch zu einer kompletten Oxidation der kalten Oberfläche und somit zu einer Absättigung des Sensorsignals. Die für die Gleichgewichtseinstellung und vor allem die Rückreaktion benötigten Mechanismen werden durch optische Anregung beschleunigt.

Als sensibles Material kommt Indiumoxid zum Einsatz. Indiumoxid reagiert bedingt durch seine Kristallstruktur spezifisch auf oxidierende Gase und besitzt durch die hohe intrinsische Ladungsträgerkonzentration auch bei Raumtemperatur gut messbare Leitfähigkeit. Auswirkungen von Bestrahlung des Indiumoxids mit UV-Licht sind bereits bekannt. Durch Ausbildung von Elektronen–Loch–Paaren kommt es zum Beispiel zur Photoreduktion des Materials. Dies ist im speziellen bei der Detektion eines stark oxidierenden Gases ein gewünschter Effekt, der es ermöglicht, den Sensor innerhalb kurzer Zeit auch bei Raumtemperatur wieder zu regenerieren. Bei herkömmlich strukturierten Materialien führt die Photoreduktion mitunter allerdings zu Problemen. Die Eindringtiefe des Effekts ist auf ca. 10 nm begrenzt. Dies bedeutet, dass bei

üblichen Materialpräparationen wie z.B. bei Sol–Gel–Verfahren, nicht die ganze Schicht anreduziert werden kann. Dadurch bildet sich ein Ungleichgewichtszustand aus, da sich ein Gradient an Sauerstofffehlstellen zwischen dem anreduzierten und dem nicht betroffenen Bereich einstellt. Da die Sauerstoff–Diffusion bei Raumtemperatur allerdings stark unterdrückt ist, resultieren Drifteffekte. Die Verwendung der hier vorgestellten Materialpräparation, geordnet–mesoporös strukturiertes Indiumoxid, führt zu einer Lösung dieses Problems. Die Strukturgrößen des Materials liegen unterhalb von 5 nm und im Gegensatz zu Sol–Gel–Präparationen bilden sich keine Agglomerate, sondern die Kristallite sind in der starren Struktur durch Poren voneinander getrennt.

Die im Folgenden präsentierte Arbeit besteht aus zwei Teilen:

Der Hauptteil befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung des zuvor erwähnten, geordnet–mesoporösen Indiumoxids im speziellen in Hinblick auf eine Verwendung als sensitive Schicht in einem photokatalytischen Ozonsensor.

Im zweiten Teil werden sehr kurz die Ergebnisse von Arbeiten, die parallel zu den Untersuchungen am Indiumoxid durchgeführt wurden, präsentiert. Hierbei handelt es sich um Untersuchungen zur Alterung bzw. des Oxidationsverhaltens von Palladium–Katalysatoren in Zinndioxid–basierten Sensorschichten mit Hilfe der XANES–Methode. Die Messungen wurden am Deutschen Elektronensynchrotron in Hamburg im Rahmen des Projektes I–20070077 mit dem Titel „*XAS Investigation of the Behaviour of Noble Metal Clusters in Nanoporous Semiconducting Gas Sensor Materials*“ im Zeitraum von 2007 bis 2009 durchgeführt.

1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Leitwerteigenschaften von Dickschichtsensoren aus geordnet-mesoporös strukturiertem Indiumoxid (In_2O_3) untersucht. Kernpunkt ist dabei das photokatalytische Verhalten unter Angebot von Ozon in synthetischer Luft bei Raumtemperatur. Es werden herkömmliche im Sol-Gel-Verfahren hergestellte Materialien mit der mesoporös strukturierten Variante verglichen.

Die Arbeit wurde in enger Kooperation mit Herrn Dr. Thomas Waitz aus der Gruppe von Prof. Michael Tiemann vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie durchgeführt. Schwerpunkt der Arbeiten von Herrn Waitz war die Präparation der mesoporös strukturierten Materialien. Für eine detaillierte Darstellung bezüglich der Synthesen und der strukturellen Eigenschaften des mesoporösen Indiumoxids wird deshalb an dieser Stelle auf die Arbeit von Herrn Waitz verwiesen [1]. Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die elektronische Charakterisierung des mesoporösen Materials in Hinblick auf die Anwendung als sensitive Schicht in Halbleitersensoren.

Indiumoxid (Bixbyit-Modifikation) ist gut als sensitives Material für oxidierende Gase, hier im speziellen Ozon, geeignet. Im Kristallgitter gibt es unbesetzte Zwischengitterplätze, in denen Sauerstoff schnell in die oberflächennahen Schichten eingebaut werden kann. Das für Zinndioxid- (SnO_2) Halbleitersensoren übliche Modell, nämlich Leitwertvariation durch Veränderungen der Verarmungsrandschicht auf Grund variierender Belegung der Oberfläche mit Sauerstoffspezies, kann für Indiumoxid somit nicht übernommen werden. Analog zum SnO_2 gibt es beim In_2O_3 eine große Zahl von Sauerstoff-Fehlstellen, die Ursache für freie elektronische Ladungsträger sind. Abweichend ist jedoch nicht von einer Oberflächenladung als Grund für die Verarmung auszugehen, sondern von einer chemischen Verarmung bedingt durch den Sauerstoffeinbau in oberflächennahe Bereiche in Kombination mit einer geringen Sauerstoff-Diffusion im Volumen. Dies führt zu einer Verarmung an freien Ladungsträgern im Randbereich des Materials auf Grund einer hohen Konzentration an Gittersauerstoff.

Die Reduktion der oberflächennahen Schicht kann durch Beleuchtung mit Licht oberhalb von 2,6 eV unterstützt werden. In diesem Fall ist die Sensorik bei Raumtemperatur möglich. Da die Sauerstofffehlstellen im Volumen nicht sehr beweglich sind, treten jedoch bei herkömmlich strukturierten Materialien sehr lang andauernde Einlaufeffekte auf, die bei dem hier vorgestellten mesoporösen In_2O_3 vermieden werden können.

Das hier vorgestellte geordnet-mesoporös strukturierte Indiumoxid kann vereinfacht als eine durch Querbrücken stabilisierte Anordnung von Nanodrähten mit Durchmessern kleiner als 5 nm angesehen werden. Das Material bietet dadurch ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und gleichzeitig optimalen Zugang für das Zielgas.

Die Leitwertmessungen werden mit Hilfe messspannungsgepulster Verfahren durchgeführt. Dazu kommen sowohl eine eigens dafür entworfene Messbox als auch ein Elektrometerverstärker zur Anwendung. Messspannungsgepulste Verfahren werden verwendet, um die sensitiven Schichten so wenig wie möglich durch Auslesen des Signals

zu beeinflussen bzw. sie nicht in einen Ungleichgewichtszustand zu bringen. Dies ist im speziellen bei der Anwendung als Raumtemperatursensor wichtig, da die Zeiten für die Gleichgewichtseinstellungen auf Grund der niedrigen thermischen Anregung sehr hoch sind.

Zur Untersuchung des Leitwertverhaltens des Materials bei Sauerstoff-Ein- und Ausbau werden Messungen bei wechselnden Sauerstoff-Partialdrücken durchgeführt. Es zeigt sich, dass das mesoporöse Material deutlich schneller einen stabilen Leitwert erreicht als das unstrukturierte Material. Die Zeitkonstanten liegen im Bereich von Stunden. Die Zeitkonstanten für die Einlaufeffekte des unstrukturierten Materials können nicht bestimmt werden, da dazu die Gesamtmessdauer zu kurz war. Aus der typischen Gesamtmessdauer für eine O_2 -Partialdruckmessung lässt sich aber eine untere Grenze im Bereich von einem Tag abschätzen. Für die Einlaufeffekte wird die Diffusion des Sauerstoffs im Volumen bzw. im Grenzflächenbereich als zeitbestimmend angenommen.

Die Diffusion im Volumen des Indiumoxids findet im betrachteten Sauerstoff-Partialdruckbereich über Zwischengitterplätze statt und besitzt eine Aktivierungsenergie von 1,72 eV (zum Vergl.: Aktivierungsenergie für Sauerstoff-Diffusion im Zinndioxid 0,9 eV). Daraus folgt, dass Einlaufeffekte bedingt durch den Sauerstoff bei Raumtemperatur sehr hohe Zeitkonstanten besitzen. Der Grenzflächenbereich besitzt jedoch eine geringere Ordnung und ermöglicht neben dem schnellen Einbau von Sauerstoff zudem auch eine spezielle Art der Diffusion. Für diese wird die Bezeichnung „Diffusion mit reduzierter Landau-Ordnung“ (DRLO) eingeführt. Das mesoporöse Material reagiert auf eine Erhöhung des Partialdrucks mit einer doppelt so starken Widerstandsänderung wie das unstrukturierte Material. Dies ist durch die höhere spezifische Oberfläche des mesoporösen Materials bedingt. Diffusionseffekte in den Poren der Sensorschichten bzw. des mesoporösen Materials sind bei diesen Messungen nicht zu erwarten, da der molekulare Sauerstoff bei Raumtemperatur nicht sehr reaktiv ist. Bei erhöhten Betriebstemperaturen von bis zu 250 °C sind die Unterschiede im Verhalten des mesoporösen Materials und des unstrukturierten Materials nicht mehr erkennbar.

Nach den Untersuchungen zum Verhalten auf O_2 -Partialdruckwechsel wird das Verhalten auf UV-Bestrahlung (3,5 eV) der porösen und der nicht-strukturierten Variante des Indiumoxids untersucht. Da die Eindringtiefe für den Photoreduktionseffekt bei 10 nm liegt und, wie zuvor beschrieben, die Wandstärken des mesoporösen Materials kleiner als 5 nm sind, zeigen sich hier deutliche Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Strukturen. Bei dem geordnet-mesoporösen Material betrifft die Photoreduktion das komplette Material. In Hinblick auf die Ozonsensorik bei Raumtemperatur ist somit durch Bestrahlung des Materials eine schnelle Regeneration möglich. Wie sich bei den im Folgenden vorgestellten Ozonmessungen zeigt, ermöglicht diese Reduktion erst die Messung hoher Ozonkonzentrationen, die Dynamik des Sensors wird gesteigert. Hingegen wird beim unstrukturierten Material mit Korngrößen von

40 nm nur eine Randschicht „anreduziert“. Dadurch entsteht ein Ungleichgewicht zwischen dem Kern der Partikel und der anreduzierten Hülle. Der Ausgleich findet über Diffusionsprozesse statt, die allerdings bei Raumtemperatur relativ langsam sind (kleine Diffusionskonstante für Volumenmaterial). Dies führt zu sehr langsamen Einlaufprozessen des Sensors bei Raumtemperatur (mehrere Tage).

Abschließend werden Messungen mit Ozon durchgeführt. Es werden Konzentrationen von 1,2 ppm und 2,4 ppm vermessen. Untersuchungen zur maximalen Empfindlichkeit der Sensoren werden hier nicht durchgeführt. Die Sensoren auf Basis des geordnet-mesoporösen Materials zeigen ein gutes Ansprechverhalten, sowohl beleuchtet (Zeitkonstante 200 s) als auch unbeleuchtet (Zeitkonstanten 900 s). Als Lichtquelle wird für die Ozonmessungen eine blaue LED (460 nm) verwendet. Neben der Verbesserung des Ansprechverhaltens ist hierbei doch vor allem die Steigerung der Dynamik der Sensoren unter Beleuchtung zu bemerken. Unbeleuchtet kommt es schon bei einer Konzentration von 1,2 ppm zu einer Absättigung der Oberfläche. Somit reagieren die Sensoren bei Verdopplung der Ozonkonzentration nicht mit einer Erhöhung der Sensitivität. Beleuchtung führt jedoch zu einer verstärkten Rückreaktion, so dass auch bei hohen Konzentrationen keine Absättigung der Oberfläche bzw. des oberflächennahen Volumens stattfindet. Neben der sehr schnellen Oberflächenreaktion ist beim strukturiert mesoporösen Material auch ein Prozess zu beobachten, der auf die Diffusion des Analytgases in die Poren zurückzuführen ist. Dieser tritt nur bei der Messung von Ozon unter Beleuchtung auf und wird durch die hohe Reaktivität des Ozons hervorgerufen. Durch diese wird das Ozon bereits am Poreneingang (pore mouth) adsorbiert und dringt erst sukzessive ins Innere der Pore ein. Dadurch ist die Zeitkonstante proportional zur Konzentration des Ozons.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass für eine Raumtemperatursensorik für Ozon auf Basis von Indiumoxid neben der Beleuchtung im speziellen die Nanostrukturierung des sensitiven Materials von großer Bedeutung ist. Erst durch diese Strukturierung lässt sich ein hochempfindlicher Sensor herstellen; durch die Beleuchtung hat dieser auch für höhere Konzentrationen von Ozon (2,4 ppm) eine ausreichende Dynamik. Da das gesamte Material nahe der Oberfläche ist und keine langsame Volumendiffusion auftritt, ist der Sensor auch bei Raumtemperatur stabil.

2 Grundlagen

Im Folgenden wird auf eine Auswahl von Grundlagen eingegangen, die für die weitere Arbeit besonders relevant sind. So wird z.B. bei den verwendeten Messmethoden auf Stickstoff-Physisorption eingegangen, da diese Methode spezifisch für die Untersuchung poröser Materialien ist. Methoden wie zum Beispiel Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie oder Transmissionselektronenmikroskopie jedoch werden hier nicht im Detail behandelt. Für theoretische Abhandlungen zu diesen Themen sei auf entsprechende Spezialliteratur verwiesen [2],[3]. Gleiches gilt für die Grundlagen zum Thema Gassensorik auf Basis von halbleitenden Metalloxiden. Abhandlungen dazu finden sich z.B. in den Arbeiten von Sauerwald [4] oder Skiera [5] bzw. in entsprechender Fachliteratur [6].

2.1 Stickstoff-Physisorption

Die wohl wichtigste Analysemethode für mesoporöse Materialien ist die Auswertung von N_2 -Physisorptionsisothermen. Dieses Verfahren gibt Auskunft über die Textur, spezifische Oberfläche, die Porengrößenverteilung und das Porenvolumen des Materials. Im Gegensatz zur Chemisorption, welche Adsorption von Gasmolekülen über chemische Bindungen an aktiven Zentren auf einer Oberfläche bezeichnet, ist es bei der Physisorption möglich, dass mehr als eine Molekülschicht auf der Oberfläche adsorbieren kann. Die zu Grunde liegenden Wechselwirkungen sind Van-der-Waals Kräfte.

Prinzipiell wird bei Physisorptionsuntersuchungen die Probe unter Vakuum auf eine bestimmte, für die Kondensation des gewählten Gases günstige Temperatur gebracht. Anschließend wird sukzessive Gas in definierten Mengen in den Probenraum gegeben. Nach jeder Gaszugabe wird solange gewartet, bis sich der Gasdruck über der Probe im Gleichgewicht befindet. Durch Vergleich der zugegebenen Gasmenge mit dem Gasdruck kann schließlich die physisorbierte Gasmenge und somit die Adsorptionsisotherme ermittelt werden. Für die hier vorgestellten Messungen wurde die Sorption von Stickstoff bei einer Probentemperatur von -196°C betrachtet.

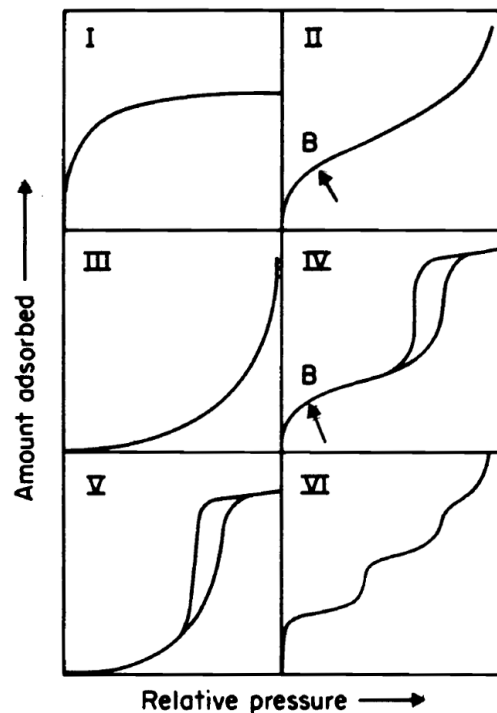


Abbildung 2.1: Klassifizierung von Physisorptionsisothermen nach IUPAC [7]

Die Isothermen sind nach *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) in sechs verschiedene Typen unterteilt (siehe Abb. 2.1):

Typ I mikroporöse Festkörper wie z.B. Aktivkohle und Zeolithe

Typ II unporöse und makroporöse Materialien

Typ III Sonderform von Typ II im Falle schwacher Adsorbat–Adsorbens–Wechselwirkung; tritt z.B. bei N₂–Physisorption an Eis auf

Typ IV mesoporöse Stoffe; charakteristischer, steiler Anstieg des adsorbierten Stickstoffs im relativen Druckbereich $p/p_0 = 0,6$ bis $0,8$ bedingt durch Kapillarkondensation

Typ V Sonderform von Typ IV im Falle schwacher Adsorbat–Adsorbens–Wechselwirkung; tritt z.B. bei der Adsorption von Wasserdampf auf Aktivkohle auf

Typ VI stufenweise Adsorption auf einer unporösen Oberfläche

Detailliertere theoretische Beschreibungen der charakteristischen Eigenschaften der Isothermen finden sich in den Reviewartikeln von Sing [8],[9].

Neben den Grundformen der Isothermen treten zusätzlich auch unterschiedlich stark ausgeprägte Hysteresen zwischen Adsorption und Desorption auf. Für Isothermen von Typ I, II und III ist der Adsorptionsprozess üblicherweise reversibel und es treten außer in Sonderfällen bei mikroporösen Materialien keine Hysteresen auf. Für die für mesoporöse Materialien typischen Typ IV und Typ V Isothermen hingegen sind Hysteresen zwischen Adsorptions– und Desorptionsast der Isotherme außer bei kleinen Mesoporen (< 4 nm) charakteristisch. Aus der Form und der Stärke der Hysteresen können Rückschlüsse auf die Porenform und Vernetzung getroffen werden. Nach IUPAC sind vier Typen von Hysteresen klassifiziert (siehe Abbildung 2.2):

Typ H I mesoporöse Materialien mit Zylinderporen und enger Porenradienverteilung

Typ H II unregelmäßig geformte Poren mit breiter Porenradienverteilung

Typ H III große schlitzförmige Poren z.B. in Agglomeraten von flachen Partikeln

Typ H IV schlitzförmige Mikroporen

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wird üblicherweise die von Brunauer, Emmet und Teller entwickelte BET–Formel 2.1 verwendet [10]:

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{CV_{mono}} + \frac{C - 1}{CV_{mono}} p/p_0 \quad (2.1)$$

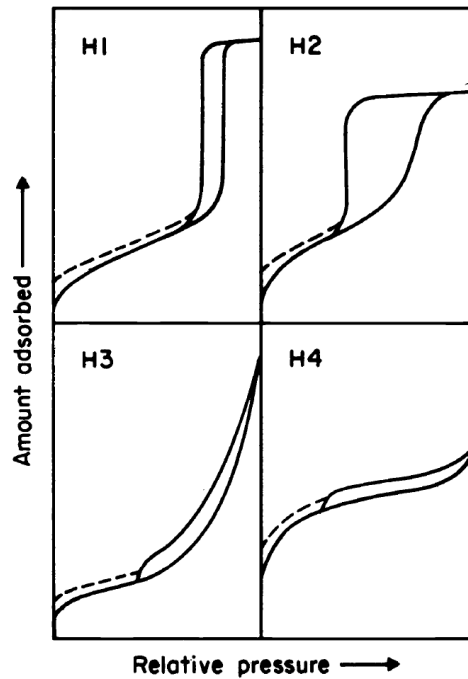


Abbildung 2.2: Klassifizierung von Hystereseseformen in Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen nach IUPAC.

Hier ist:

p Gleichgewichtsdruck

p_0 Sättigungsdampfdruck

V adsorbiertes Gasvolumen

V_{mono} einer Monolage entsprechendes Gasvolumen

C Stoff-Konstante

Berechnet werden zuerst V_{mono} und C , indem die linke Seite von 2.1 gegen p/p_0 aufgetragen und eine Gerade im p/p_0 -Bereich von 0,05 – 0,30 angefitet wird. Mit Hilfe der Steigung und des Achsenabschnitts können nun die gesuchten Größen ermittelt und dann schließlich mit 2.2 die Oberfläche berechnet werden.

$$A = \frac{N_A V_{mono}}{V_{mol}} a_m \quad (2.2)$$

mit:

N_A Avogadro Konstante

a_m Platzbedarf (Fläche) eines Adsorptivmoleküls (N_2 : $1,62 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$)

V_{mol} Molvolumen

Zur Ermittlung der Porengrößen kommen meist zwei Verfahren zum Einsatz, die auf dem klassischen Ansatz der Kelvin-Gleichung basierende Methode von Barrett, Joyner und Halenda (BJH-Methode) und die auf *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT) basierende Analyse, welche experimentelle Isothermen mit simulierten vergleicht [11]. Bei der BJH-Methode ist zu bemerken, dass im speziellen für oxidische Materialien Abweichungen der Porengröße (der Radius wird unterschätzt) von bis zu 20 % auftreten [12]. Nachteil der NLDFT-Methode ist die Notwendigkeit eines geeigneten Kernels für die Kombination aus Adsorbat und Adsorbens unter Berücksichtigung der Porengeometrie (z.B. zylindrisch, schlitzförmig). Dies schränkt die allgemeine Nutzbarkeit dieser Methode stark ein. Da die in dieser Arbeit vorgestellten Proben jedoch ausschließlich mit Hilfe der NLDFT-Methode ausgewertet werden konnten, beschränkt sich nachfolgende Beschreibung auf diese Methode:

Für die Berechnung mit der NLDFT-Methode wird, wie zuvor bereits erwähnt, die gemessene Isotherme mit simulierten Daten verglichen:

$$N(p/p_0) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N(p/p_0, D) f(D) dD \quad (2.3)$$

mit:

$N(p/p_0)$ experimentelle Isotherme

$N(p/p_0, D)$ simulierte Daten mit Porendurchmesser D

$f(D)$ Porenradienverteilung

Basierend auf diesem Vergleich kann die zugehörige Porenradienverteilung mit Hilfe folgender Kernels (Quantachrome) für die Simulation bestimmt werden:

I N_2 bei 77 K auf Kohlenstoff; schlitzförmige Poren; NLDFT Gleichgewichtsmodell

II N_2 bei 77 K auf Kohlenstoff; zylinderförmige Poren; NLDFT Gleichgewichtsmodell

III N_2 bei 77 K auf Kohlenstoff; schlitz/zylinderförmige Poren; NLDFT Gleichgewichtsmodell

IV N_2 bei 77 K auf Silica; zylinderförmige Poren; NLDFT Gleichgewichtsmodell

V N_2 bei 77 K auf Silica; zylinderförmige Poren; NLDFT Adsorptionsast

Die Verwendung der Silicakernel für die in dieser Arbeit betrachteten Metalloxide ist prinzipiell zulässig, weil Kernel IV und V gute Übereinstimmungen in den Maxima der Porenradienverteilungen zeigen. Für die Berechnungen der Porenradienverteilung der Proben in dieser Arbeit wurde ausschließlich Kernel IV verwendet.

2.2 Mesoporöse Materialien

2.2.1 Einführung

Im Folgenden werden die Grundlagen zum Thema poröse Materialien mit starker Gewichtung auf die für diese Arbeit relevanten Teile dieses Gebiets dargestellt. Einen allgemeineren Überblick über Entwicklung geordneter poröser Materialien gibt z.B. Davis in seinem Review [13]. Poröse Materialien sind in der Chemischen Industrie von großer Bedeutung. Dies liegt vor allem an zwei Eigenschaften:

- Großes Oberfläche zu Volumen-Verhältnis gepaart mit reaktiven Oberflächenplätzen. Damit verbunden ist die Nutzung als Adsorbens oder Katalysator.
- Speziell geformte und dimensionierte Poren, die z.B. den Einsatz als Filter ermöglichen.

Da diese Eigenschaften für ein poröses Material je nach Anwendung unterschiedlich gewichtet sind, beschränkt sich die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) darauf, poröse Festkörper nach ihrer Porengröße (d) zu klassifizieren [7]:

$d < 2 \text{ nm}$	Mikroporöse Materialien (z.B. Zeolithe)
$2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$	Mesoporöse Materialien (z.B. M41-S)
$50 \text{ nm} < d$	Makroporöse Materialien

Die wirtschaftlich relevanteste Klasse sind die mikroporösen Materialien mit den Zeolithen als prominenteste Vertreter. Zeolithe werden unter anderen in großen Mengen in der heterogenen Katalyse zum Cracken von Kohlenwasserstoffen oder auch als Ionentauscher in Waschmitteln eingesetzt. Einen guten Überblick gibt der Review Artikel von Weitkamp [14]. Für diese Anwendungen ist nicht nur die sehr hohe spezifische Oberfläche von bis zu $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, sondern auch der damit verbundene kleine Porenradius von typischerweise unter 1 nm wichtig. Dieser erlaubt es, Zeolithe als Molekularsiebe zu verwenden. Weiterhin finden Zeolithe Anwendung als Adsorbentien zur Luftreinigung oder zur Trocknung. Für die Trocknungseigenschaft ist ebenfalls die Größe der im Zeolith vorhandenen Poren entscheidend. Durch die starke negative Krümmung wird der Taupunkt herabgesetzt und mehr Feuchte aus der Luft kondensiert. Diesen Effekt hat sich z.B. die Firma Zeolith-Technologie GmbH zunutze gemacht: Ein Gasvolumen über einem Wasserbad wird mit einem Zeolith in Kontakt gebracht und es kommt zu einer verstärkten Verdampfung des Wassers, da im Zeolith die Feuchte aus der Luft auskondensiert. Der Phasenübergang am Wasserbad führt schließlich zu einer Abkühlung. Das Wasserbad kann als Wärmetauscher in Kühlgeräten z.B. in Form von sogenannten Solar-Kühlern für Entwicklungsländer oder in selbst kühlenden

Bierfässern genutzt werden [15]. Eine weitere Anwendung, die zukünftig von starkem wirtschaftlichen Interesse sein könnte, ist der Einsatz dieser Technologie zur Kühlung ganzer Gebäude, z.B. von Rechenzentren (siehe z.B. InvenSor GmbH). Diese sogenannten Adsorptionskühler zeichnen sich dadurch aus, dass sie bereits vorhandene Abwärme z.B. aus einem Blockheizkraftwerk nutzen können, um an anderer Stelle zu kühlen. Die besonders kleinen Poren der Zeolithe sind aber nicht für alle Anwendungen von Vorteil. Die sterische Hinderung, eben der Effekt, der bei der Verwendung als Molekularsieb genutzt wird, verhindert auch die Nutzung in Prozessen, in denen größere Moleküle in das Material eindringen müssen. Eine bessere Zugänglichkeit der Materialien ergibt sich erst beim Wechsel in die Klasse der mesoporösen Materialien. Erste Vertreter dieser Klasse, die auch geordnet, d.h. mit einer hohen Porenordnung und einer scharfen Porenradienverteilung hergestellt werden können, waren mesoporöse Silika-Materialien vom Typ M41S [16]. Es folgten verschieden andere Systeme, wie z.B. Kohlenstoff, Metalloxide oder organische-anorganische Hybridsysteme, deren Gemeinsamkeit die Nutzung supramolekularer Aggregate amphiphiler Spezies als strukturgebendes Element darstellt. Diese Aggregate wirken als Strukturdirektoren, d.h. durch eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung der Aggregatmoleküle (z.B. Tensidmoleküle) mit dem Materialpräcursor kommt es zur Ausbildung von geordneten Strukturen. Dieses Verfahren ist auch als Endotemplatverfahren oder *soft-template* Verfahren bekannt. Details zu diesem Verfahren finden sich z.B. in verschiedenen Reviews [17], [18], [19]. Zum Vergleich werden in Abschnitt 2.2.3 auch einige Metalloxide aufgeführt, die mit dieser Methode hergestellt wurden. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Proben kommt ein weiterentwickeltes Verfahren zum Einsatz. Anstelle von supramolekularen Aggregaten dienen hier mesoporöse Festkörper als Strukturgeber, also als Template im eigentlichen Sinne. Dieses Verfahren ist deshalb auch unter der Bezeichnung *nano-casting* bekannt. Einen Überblick über die Synthesen unter Ausnutzung mehrfacher Abformung gibt der Review Artikel von Tiemann [20]. Details der Synthesen der hier vorgestellten Materialien werden im Abschnitt „Experimentelles“ vorgestellt. Potentielle Anwendungen der mesoporösen Materialien liegen wie bei den Zeolithen in der heterogenen Katalyse, sie sind als Molekularsiebe zur Stofftrennung geeignet und, wie in dieser Arbeit vorgestellt, besitzen sie Eigenschaften, die für die Verwendung in Halbleitersensoren interessant sind.

Als letzte Klasse bleiben noch die makroporösen Materialien zu nennen. Beispiele für diese Klasse sind poröse Gläser (industriell genutzt) oder auch poröse Metalloxide. Die Synthese der Gläser erfolgt z.B. unter Ausnutzung der spinodalen Entmischung der Phasen eines Natriumborosilikatglases unter bestimmten Synthesebedingungen. Da diese Phasen unterschiedlich gut löslich in Säuren sind, kann durch Herauslösen einer Phase ein poröses Material hergestellt werden. Verwendung finden solche Gläser z.B. in der Biotechnologie bei der Membranherstellung. Weitere Informationen finden sich im Review von Enke et al. [21]. Bei der Herstellung der makroporösen Metalloxiden wird wie in dieser Arbeit ein Abformprozess an harten Strukturen verwendet. Holland

et al. zeigen Abformsynthesen von Metalloxiden und Phosphaten an Anordnungen von Polystyrol (Latex) Kugeln unter Verwendung von Metall-Alkoxid-Präkursoren [22]. Die Latex Kugeln werden nach erfolgter Präcursorumwandlung mit Hilfe von Kalzinierung oder chemischer Extraktion entfernt.

2.2.2 Mesoporöse Materialien, Herstellung mit Hilfe von starren Templaten

Die in dieser Arbeit behandelten Materialien sind der Klasse der mesoporösen Materialien zuzuordnen. Auch sonst übliche Sensorschichten, die mit anderen Präparationsverfahren hergestellt werden, haben Poren dieser Größenordnung. Durch die Synthese der hier vorgestellten Materialien unter Verwendung von hochgeordneten harten Templaten, nämlich mesoporösen Silikas, ergeben sich zusätzlich folgende besondere Eigenschaften der hier vorgestellten Proben:

- hohe Porenordnung und -symmetrie (z.B. hexagonale oder kubische Anordnung)
- scharfe Porenradienverteilung
- kristalline Strukturen mit hohem Aspektverhältnis

Neben der Herstellung mesoporöser Materialien mit Hilfe von harten Templaten (auch *nanocasting* genannt), gibt es noch weitere Verfahren, auf die hier nicht im Detail eingegangen wird. Abschnitt 2.2.3 gibt lediglich einen Überblick über literaturbekannte Synthesen. Im Folgenden werden nur die in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Templatsynthesen mit Hilfe von mesoporösen Silikas beschrieben. Dazu folgt ein kurzer Überblick über die Herstellung der Silikatemplate, gefolgt von einer Darstellung der Templatsynthesen.

Mesoporöse Silikas

Die bekanntesten und am meisten erforschten Vertreter der mesoporösen Materialien sind die M41S-Silikas. Diese wurden erstmals 1992 von Beck et al. bei der Mobil Oil Company hergestellt [23]. Typische Eigenschaften der M41S-Silikas sind die periodischen Porensysteme, enge Porenradienverteilungen, große spezifische Oberflächen und hohe sowohl thermische als auch chemische Stabilität [24], [25], [26]. Abbildung 2.3 zeigt die verschiedenen Strukturen der M41S-Familie. Neben hexagonalen und kubischen Porenanordnungen wie MCM-41 bzw. -48 gibt es auch nicht-poröse Vertreter wie das MCM-50.

Jüngere Vertreter der mesoporösen Materialien sind die erstmals an der Santa Barbara University von Zhao et al. [27] und die am Korean Institute of Science and Technology von Kleitz et al. hergestellten SBA-15- bzw. KIT-6-Silikas [28]. Diese Silika-Phasen besitzen die gleichen strukturellen Symmetrien wie die der M41S-Familie. Das in dieser

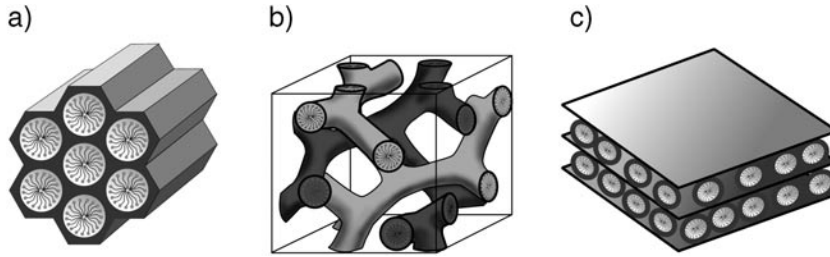


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Strukturen der M41S-Silika. a) MCM-41 (2D hexagonal, Raumgruppe $p6mm$); b) MCM-48 (kubisch, Raumgruppe $Ia\bar{3}d$); c) MCM-50 (lamellar, Raumgruppe $p2$). Grafik aus [19] abgewandelt von [26]

Arbeit verwendete SBA-15 besitzt die gleiche hexagonale Porenanordnung wie das MCM-41. Das KIT-6, welches ebenfalls in dieser Arbeit als Templatmaterial zum Einsatz kommt, hat eine kubische Porensymmetrie vergleichbar mit dem MCM-48 Silika.

Für Templatsynthesen sind die SBA-15 und KIT-6 jedoch besser geeignet, weil sie im Vergleich zu den M41S-Materialien aus größeren Mesoporen mit zusätzlicher Verknüpfung durch kleine Meso- oder auch Mikroporen bestehen. Dadurch wird eine Füllung mit Präcursor begünstigt und die Materialien besitzen nach Entfernen der Template eine höhere strukturelle Stabilität auf Grund zusätzlicher Verbindungen durch Mikrobrücken (entstanden durch die Füllung der Mikroporen).

Die eigentlichen Synthesen der genannten mesoporösen Materialien können als strukturdirigierte Sol-Gel-Synthesen bezeichnet werden. Ein Silikapräcursor wird in eine Lösung amphiphiler Moleküle, d.h. Moleküle, die sowohl hydrophile als auch lipophile Bereiche besitzen, gegeben. Diese Moleküle funktionieren nun als sich selbstorganisierendes Templat. Da das „Templat“ bei diesem Prozess in den entstehenden Festkörper eingebettet ist, wird dieses Verfahren wie zuvor schon erwähnt auch als Endotemplatverfahren bezeichnet. In der Literatur findet sich außerdem die Bezeichnung *soft-templating*. Nach Hydrolyse und Kondensation des Präcursors entsteht ein starres Kompositmaterial aus Silika und Templatmaterial. Das Templatmaterial wird abschließend durch Extraktion oder Kalzinierung entfernt. Das Ergebnis ist ein poröser Festkörper aus amorphem Silika.

Die Wahl des Templatmaterials entscheidet unter anderem über die spätere Porengröße. Bei mesoporösen Materialien werden supramolekulare Aggregate von amphiphilen Molekülen, sogenannte Mizellen, verwendet, bei Zeolithen hingegen erfüllt diese Funktion ein einzelnes Molekül.

Ein wichtiger Teil dieser Synthese ist das Verständnis des Selbstorganisationsprozesses der Amphiphile. In der Literatur finden sich zwei Erklärungen für die Selbstorganisation bei unterschiedlichen Synthesen in Abhängigkeit der Amphiphil-Konzentration. Die beiden Mechanismen werden als *true liquid crystal templating* (TLCT) und

als *cooperative liquid crystal templating* (CLCT) bezeichnet. Abbildung 2.4 zeigt schematisch die verschiedenen Bildungsmechanismen.

Im Falle des TLCT kann die Porengeometrie rein mit Hilfe des Phasendiagramms (z.B. in Abhängigkeit der Temperatur, des pH-Werts und der Amphiphilenkonzentration) des Amphiphils festgelegt werden. Eine lyotrope flüssigkristalline Phase bildet sich (auch in Abwesenheit des Präcursors) aus und wirkt als Templat. Göltner et al. zeigen mit der Synthese von monolithischen, mesoporösen Silikas ein Beispiel für TLCT [29].

Beim CLCT ist die Konzentration des Amphiphils so gering, dass sich ohne Präcursor keine flüssigkristalline Phase ausbilden würde. Erst eine Wechselwirkung zwischen Präcursor und Amphiphil führt zu der Selbstorganisation und schließlich zur Ausbildung der Mesostruktur. Ein Modell zur Beschreibung des kooperativen Mechanismus findet sich z.B. bei Monnier et al. [30].

Die Abbildung 2.4 zeigt weiterhin, dass verschiedene Mischformen der beiden Mechanismen möglich sind; z.B. kann es erst zur Ausbildung von Stabmicellen kommen, die dann zusammen mit dem Präcursor in einem kooperativen Mechanismus eine hochgeordnete Phase ausbilden.

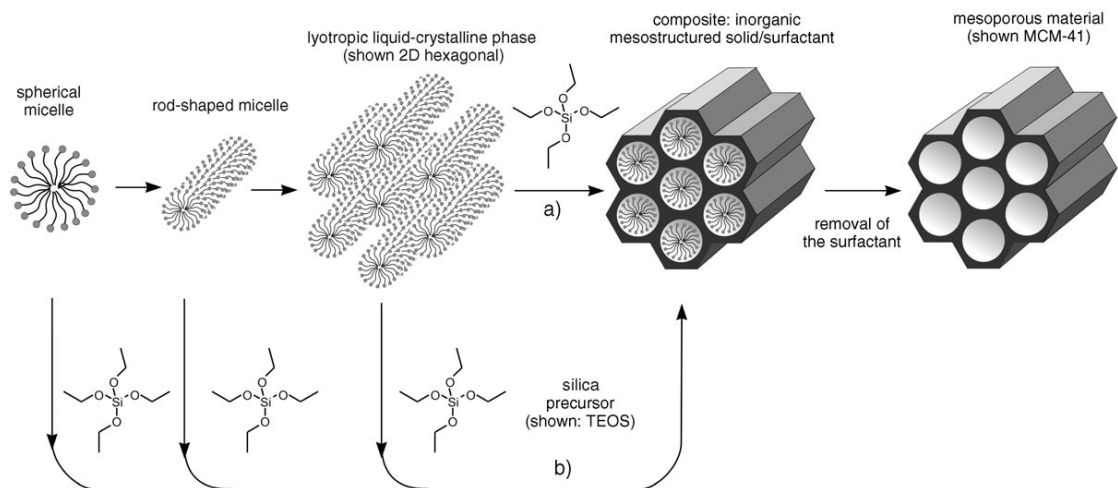


Abbildung 2.4: Bildungsmechanismus für mesoporöse Materialien über Strukturdirektoren. a) Reiner Flüssigkristall-Templatmechanismus; b) kooperativer Flüssigkristall-Templatmechanismus [19].

Für diese Arbeit wurden das 2-D hexagonale SBA-15 und das 3-D kubische KIT-6 als Templatmaterial ausgewählt.

SBA-15-Silika hat, wie zuvor schon erwähnt, hexagonal angeordnete zylindrische Poren (Raumgruppe $p6mm$). Die Mesoporen sind gleichmäßig und haben, je nach Synthesebedingungen, Durchmesser von 3 bis 10 nm, die Wandstärken liegen bei 2, 5 bis 5 nm. Die Mesoporen sind zusätzlich durch ein ungeordnetes Netzwerk von Mikroporen

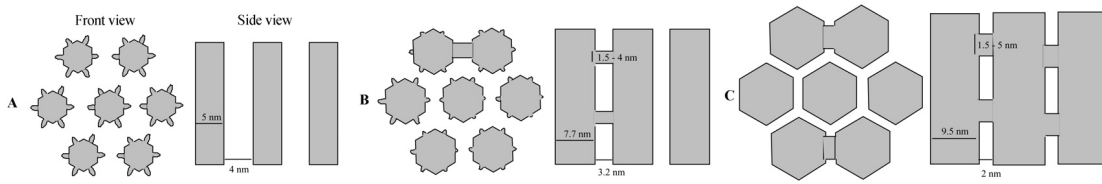


Abbildung 2.5: Schemadarstellung der Abhängigkeit der Porengrößen von SBA-15-Silika bei verschiedenen Synthesetemperaturen. (A) Zwischen 35 und 60°C sind kaum Verbindungen der Mesoporen über Mikroporen vorhanden; (B) bei ca. 100°C sind einzelne Mikroporen stark gewachsen und verknüpfen die Mesoporen; (C) ab 130°C sind keine Mikroporen mehr vorhanden, dafür aber eine gute Interkonnektivität der Mesoporen. Grafik abgeändert aus [31]

verbunden. Galarneau et al. haben im speziellen die Abhängigkeit des Porensystems von der Synthesetemperatur untersucht [31]. Abbildung 2.5 zeigt die Ergebnisse dieser Arbeit.

Da die Materialien in dieser Arbeit in der Gassensorik Verwendung finden sollen und dort sowohl eine gute Zugänglichkeit der Poren als auch eine hohe thermische Stabilität gefragt sind, wurde für spätere Synthesen SBA-15, welches bei Temperaturen von 140°C hergestellt wurde (SBA15-140), verwendet.

KIT-6-Silika besteht aus einem enantiomeren Paar sich gegenseitig kreuzenden Mesoporensystemen (Raumgruppe $Ia\bar{3}d$). Ähnlich wie beim SBA-15 sind diese über Mikroporen miteinander verbunden. Durch diese 3-D Struktur ist die Zugänglichkeit des gesamten Porenvolumens im KIT-6 sehr gut. Dibandjo et al. zeigen, dass eine Abformung aus KIT-6 exzellente Replikas ergibt [32]. Die Porenradien sowie die Wandstärken des Materials liegen im Bereich von 3 bis 10 nm und sind wie beim SBA-15 durch die Synthesetemperatur einstellbar.

Nanocasting, Synthese von mesoporösen Materialien mit Hilfe starrer Template

Die zuvor beschriebene Methode zur Synthese von Silikamaterialien eignet sich nur bedingt für Metalloxide (siehe Abschnitt 2.2.3). Das mesoporöse Silika selbst kann aber in Form eines harten Templates sehr gut zur Herstellung von mesoporösen Metalloxiden genutzt werden.

Analog zu einem makroskopischen Gießprozess wird beim sogenannten *nanocasting* (auch als Exotemplatverfahren oder Hart-Templatverfahren bezeichnet) ein mesoporöser Festkörper hergestellt. Dazu sind folgende Schritte notwendig:

1. Synthese eines porösen Templatmaterials, z.B. wie in dieser Arbeit mesoporöses Silika
2. Imprägnierung der Poren mit einem Präcursor des späteren Zielmaterials

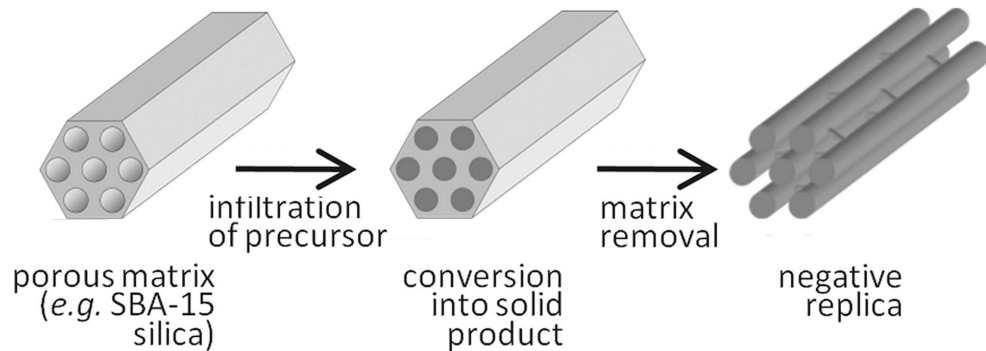


Abbildung 2.6: Schemadarstellung des *nanocasting* Verfahrens, abgewandelt aus [20].

3. Umwandlung des Präcursors

4. Entfernung des Templatmaterials

Abbildung 2.6 zeigt schematisch den Casting-Prozess an Hand des Beispiels einer hexagonalen Templatphase.

Im Folgenden soll nun auf die für die Herstellung eines mesoporösen Festkörpers notwendigen Schritte detaillierter eingegangen werden:

Schritt 1 Die Herstellung des mesoporösen Templats, in diesem Fall mesoporöses Silika, wurde bereits im vorherigen Abschnitt behandelt.

Schritt 2 Wichtig für die Qualität des synthetisierten Materials ist eine möglichst vollständige Imprägnierung des Templatmaterials. Unvollständige Imprägnierung führt im Extremfall zu einem totalen Zerfall der Struktur nach Entfernen des Templats. Bei der Wahl eines geeigneten Präcursors und des passenden Lösemittels gibt es drei Hauptfaktoren, die zu berücksichtigen sind:

- Die Polarität der Oberfläche des Templatmaterials
- Die Polarität des Lösemittels
- Die Löslichkeit des Präcursors im Lösemittel

Im Falle eines Templats aus Silika ist die Oberfläche insbesondere auf Grund freier Silanol-Gruppen, d.h. direkt an Siliciumatome der Oberfläche gebundene OH-Gruppen, an der Oberfläche stark polar. Um eine gute Benetzung der Oberfläche und somit eine Diffusion in die Poren zu ermöglichen, kommen deshalb polare Lösemittel (z.B. Wasser) zum Einsatz. Für die Synthese von mesoporösen Metalloxiden ergibt sich dadurch

zusätzlich der Vorteil, dass die Verwendung von Metallsalzen als Präkursoren möglich ist. Die Metallsalze sind meist gut verfügbar und lassen sich hinreichend einfach in das Oxid überführen.

Soll ein Templat mit unpolarer Oberfläche, wie z.B. mesoporöser CMK-Kohlenstoff, verwendet werden, stellt sich die Situation komplizierter dar. Da in dieser Arbeit aber nur aus Silika abgeformte Proben verwendet werden, wird hier für eine detailliertere Darstellung auf die Dissertation von Waitz [1] bzw. auf Roggenbuck et al. [33] verwiesen.

Für die eigentliche Imprägnierung haben sich im Prinzip zwei Methoden als geeignet erwiesen, jede mit spezifischen Vor- und Nachteilen. Zum einen gibt es die sogenannte *wet impregnation technique*, zum anderen die *incipient wetness technique*. Die *wet impregnation technique* führt zu einer homogenen Verteilung des Metalloxidpräkursors im Templat, da das dieses mehrere Stunden in einer verdünnten Präcursorlösung gerührt wird. Der Einsatz verdünnter Lösungen ist notwendig, damit der Überschuss an Lösung nach der Imprägnierung gut abfiltrierbar oder zentrifugierbar ist. Hochkonzentrierte Lösungen besitzen eine hohe Viskosität, die dazu führt, dass eine große Menge des Präkursors an der Außenseite des Templatmaterials verbleibt.

Während des Rührvorgangs in der Lösung diffundiert der Präcursor in die Poren und kann nach Trocknung thermisch zum Oxid umgesetzt werden. Dieser Imprägnierungsschritt muss mehrfach wiederholt werden, um eine ausreichende Porenfüllung zu erhalten. Hauptursache dafür ist die zuvor beschriebene Verwendung stark verdünnter Präcursorlösungen. Zudem kommt es beim Verdampfen des Lösemittels zu einer Schrumpfung des in die Poren eingebrachten Volumens. Dieser Effekt tritt allerdings bei beiden hier beschriebenen Methoden auf. Die als *incipient wetness technique* bezeichnete Methode vermindert genau diesen Nachteil der hohen Anzahl an notwendigen Imprägnierungsschritten. Bei dieser wird eine gesättigte Präcursorlösung in einer dem Porenvolumen des Templats entsprechenden Menge zum Templat hinzugefügt. Kapillarkräfte führen dann zur Einlagerung der Lösung in die Poren. Da hierbei keine überschüssige Präcursorlösung eingebracht wird sinkt die Menge an nichtstrukturiertem Material. Durch die höhere Konzentration der Präcursorlösung sind weniger Imprägnierungsschritte notwendig. Ein Nachteil ist unter Umständen die heterogenere Verteilung des Präkursors im Templat.

Schritt 3 Für die meisten Metalloxidsynthesen werden Nitrate oder Chloride als Präkursoren verwendet. Deren Umsetzung in einer Silikamatrix stellt in der Regel kein Problem dar, da die benötigten Temperaturen deutlich unterhalb der Temperatur, bei der sich die Silikamatrix zersetzt, liegen. Da die Silikamatrix in der Regel inert gegenüber den verwendeten Lösemitteln bzw. den Nebenprodukten der Umwandlungsreaktionen der Präkursoren (z.B. HCl bei Chloriden) ist, sind auch wenig störende Nebenprodukte der Umwandlung zu erwarten. Für mesoporöse Kohlenstoffe ist die Auswahl der Präkursoren wesentlich komplizierter.

Schritt 4 Idealerweise sollte das Verfahren zur Templatentfernung sicherstellen, dass die strukturgebende Matrix vollständig entfernt wird, ohne das gewünschte Produkt zu beschädigen. Dazu muss das Metalloxid bei einer Synthese mit Hilfe von mesoporösem Silika die Behandlung entweder mit Natronlauge (NaOH) oder mit Flusssäure (HF) überstehen. Dies ist für viele Metalloxide erfüllt, jedoch gelingt eine vollständige Entfernung des Templats in der Praxis nicht immer. Details zu den Restkonzentrationen an Silika in den hier vorgestellten Proben finden sich im Ergebnisteil.

Im folgenden sind die zuvor vorgestellten Hauptaspekte der *nanocasting*-Methode für Silikatemplate noch einmal zusammengefasst:

- Effiziente Imprägnierung: Polare Lösemittel ermöglichen eine hohe Löslichkeit der Metalloxidpräkursoren und eine gute Benetzbarkeit des Templats
- Umwandlung des Präursors: Die Umsetzungstemperatur des Präursors im Templat muss für eine komplette Umwandlung untersucht und gegebenenfalls angepasst werden.
- Templatentfernung: Das Endprodukt muss Templatentfernung durch Natronlauge und Flusssäure überstehen, Rührzeiten und Zahl der Filtrationsdurchgänge müssen angepasst werden, um bestmögliche Templatentfernung zu garantieren.

Erste Berichte über Synthesen mit Hilfe von SBA-15-Silika als starres Templat gibt es von Tian et al. [34]. Die Gruppe stellt Synthesen verschiedener Metalloxide wie z.B. In_2O_3 , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 vor. Die Tabelle 2.1 aus der Arbeit von [1] gibt einen Überblick über weitere Metalloxidsynthesen mit Hilfe von SBA-15 und KIT-6-Silika, die seitdem durchgeführt wurden.

Alle in Tabelle 2.1 vorgestellten Proben sind pulverförmig, d.h. sie bestehen aus Partikeln von bis zu $1\text{ }\mu\text{m}$ Größe, die mesostrukturiert sind. Neben diesen Verfahren existieren auch solche, die z.B. Filme oder monolithische Körper mit (geordneten) Mesoporen hervorbringen. Die Filme werden über ein direktes Abformverfahren hergestellt. Eine detailliertere Darstellung ist im Abschnitt 2.2.3 zu finden. Die monolithischen Strukturen hingegen werden mit Hilfe eines starren Templats hergestellt. Im ersten Schritt stellen Smått et al. dazu mesoporöse Silika-Monolithe mit ungeordneten Meso- und Makroporen her. Nach einer Imprägnierung mit Präcursor und dessen Umsetzung entfernen sie schließlich das Templat. Als Ergebnis erhalten Smått et al. mesoporöse zylindrische Monolithe mit einer Höhe von ca. 1 cm und einem Durchmesser von 0,5 cm aus Co_3O_4 , SnO_2 und MnO_2 [51]. Dieselbe Gruppe hat außerdem hohle Mikrokugeln mit Meso- oder Makroporen in den Wänden aus SnO_2 , ZrO_2 , Mn_2O_3 und Fe_2O_3 hergestellt [52].

Templat	Metalloxid	Quelle
SBA-15	CeO ₂	[34],[35],[36]
	Co ₃ O ₄	[34],[37],[38],[39],[40]
	Cr ₂ O ₃	[34],[40],[41]
	Fe ₂ O ₃	[34]
	In ₂ O ₃	[34]
	MnO ₂	[42]
	NiO	[34]
	WO ₃	[41]
	SnO ₂	[43]
	ZrO ₂	[44]
KIT-6	CeO ₂	[35],[36],[45]
	Co ₃ O ₄	[37],[39],[40],[46]
	Cr ₂ O ₃	[40]
	Fe ₂ O ₃	[47]
	In ₂ O ₃	[48],[49]
	RuO ₂	[50]
	WO ₃	[31],[46]
	SnO ₂	[43]

Tabelle 2.1: Verschiedene, in der Literatur bekannte Synthesen mesoporöser Metalloxide mit Hilfe von SBA-15- und KIT-6-Silika

Material	Präcursor	Quelle
TiO ₂	TiCl ₄ , TiO ₂	[53],[54],[55]
SnO ₂	SnCl ₄	[56]
ZrO ₂	ZrCl ₄	[53]
Nb ₂ O ₅	Nb(OEt) ₅	[57]

Tabelle 2.2: Literaturbekannte Synthesen von Metalloxiden nach dem Endotemplatverfahren.

2.2.3 Endotemplatisierte Metalloxide

Obwohl eine große Anzahl Synthesen mesoporöser Silikamaterialien bekannt ist, die mit Hilfe „weicher“ Template funktionieren, gibt es nur wenig geordnet-mesoporöse Metalloxide, die über diese direkte Route herstellbar sind. Diese sind in Tabelle 2.2 zu finden.

In der Literatur finden sich für das Misslingen der meisten Ansätze prinzipiell folgende vier Gründe [20],[58],[17],[59]:

1. Auf Grund zu niedriger Synthesetemperaturen, bedingt durch die Verwendung wässriger Lösungen, können einige Oxide nicht ausreichend kondensieren und ein Entfernen der Templatstruktur führt zur Zerstörung der Ordnung.
2. Einige Metalloxide sind instabil gegenüber den Redox- oder Hydrolyse-Prozessen, die bei der Zersetzung der Template auftreten können.
3. Kristalline Produkte zeigen nur eine geringe Tendenz, die Krümmung der mizellaren Template anzunehmen. Die damit verbundene hohe Oberflächenenthalpie wird aus thermodynamischen Gründen meist vermieden.
4. Durch thermodynamische Kontrolle wird außerdem meist eine dichte kristalline (nicht poröse) Phase bevorzugt.

Die Probleme 1 bis 4 lassen sich mit Hilfe von mesoporösen Silika als starre Matrix weitgehend umgehen. Das unter 2 beschriebene Problem stellt eine Einschränkung hinsichtlich der Wahl des Oxids dar. Dieses muss beständig gegenüber NaOH oder HF sein, da eine dieser beiden Chemikalien zur Entfernung des Silika-Templats benötigt wird.

Wie zuvor erwähnt, gibt es neben Verfahren zur Herstellung von Pulvern auch Verfahren zur Synthese geordnet-mesoporöser Filme. Diese basieren auf *evaporation induced self assembly* (EISA). Dazu wird ein möglichst glattes Substrat kontrolliert aus einer Lösung aus Templatmolekülen und Präcursor gezogen. An der Grenzfläche zwischen flüssigem Film und Gasphase verdampft das Lösemittel und es kommt

zur Selbstorganisation. Die Schichtdicke lässt sich in gewissen Grenzen durch die Geschwindigkeit des Ziehens regulieren. Grundlegendes zu dieser Methode erläutern Brinker et al. [60]. Beispiele für Synthesen nach diesem Verfahren zeigen Sallard[61] und Brezesinski[62] für WO_3 , und Fattakhova–Rohlfing für TiO_2 [63].

2.3 Temperaturstabilität mesoporöser Indiumoxide

Eine herausragende Eigenschaft der geordnet-mesoporösen Metalloxide, die mit Hilfe des *nanocastings* hergestellt werden, ist die im Vergleich zu herkömmlichen Sol-Gel-Synthesen erhöhte Temperaturstabilität der Porosität [49],[1]. Abbildung 2.7 zeigt Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme eines mesoporösen Indiumoxids nach der Präparation und Temperungen von je vier Stunden Dauer bei Temperaturen von 250 °C bis 650 °C. Bis zu einer Temperatur von 450 °C bleiben die für die periodische Ordnung der Mesoporen typischen Reflexe weitgehend erhalten.

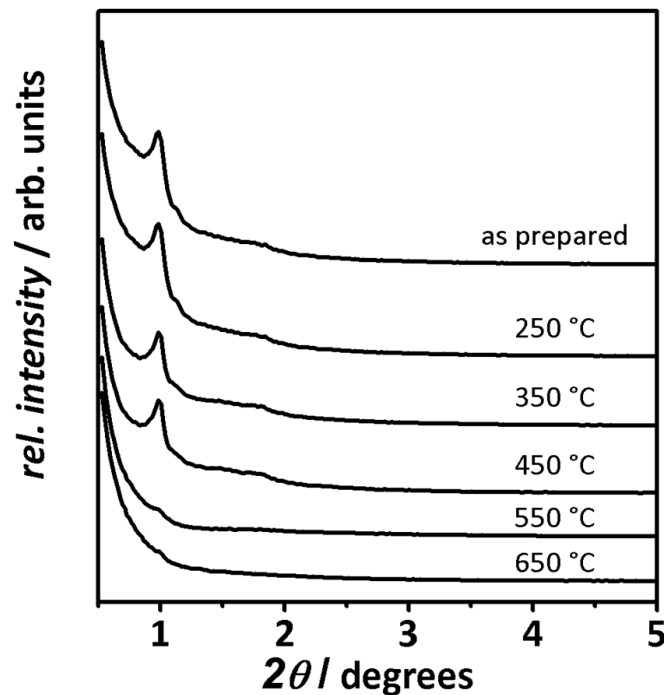


Abbildung 2.7: Röntgendiffraktogramm im Kleinwinkelbereich von mesoporösem Indiumoxid nach der Präparation und nach verschiedenen Temperaturbehandlungen (siehe Text) [49].

Auch Physisorptionsuntersuchungen bestätigen den Erhalt der Struktur bis mindestens 450 °C. Abbildung 2.8 zeigt die Physisorptionsisothermen. Die spezifische Oberfläche (BET) nimmt bis dahin lediglich um 15 % von 80 auf 68 m²g⁻¹ ab. Erst bei höheren Temperaturen setzt ein deutlich erkennbarer Strukturverlust ein. Die spezifische Oberfläche wird weiter auf die Hälfte des ursprünglichen Werts reduziert und bei 650 °C ist in der Porenradienverteilung (siehe Inset Abbildung 2.8) kein definierter Peak mehr zu erkennen.

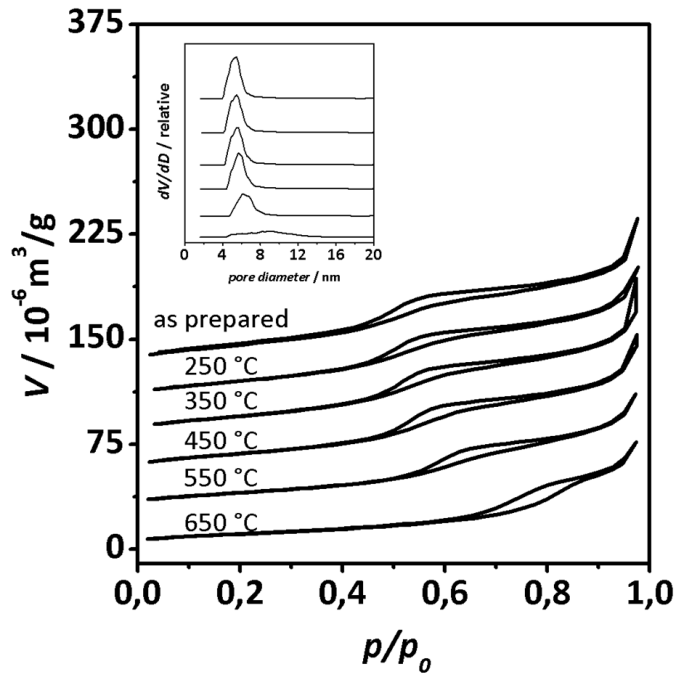


Abbildung 2.8: Stickstoff-Physisorptionsisothermen und daraus berechnete Porenradienverteilungen von mesoporösem Indiumoxid nach der Präparation und nach verschiedenen Temperaturbehandlungen (siehe Text) [49].

Nach dem klassischen Sol-Gel-Verfahren hergestellte Vergleichsproben besitzen zunächst mit $121 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine höhere Oberfläche als das mesoporös strukturierte Material. Allerdings ist der Verlust an Oberfläche mit jeder Temperaturbehandlung wesentlich stärker ausgeprägt und beginnt bei wesentlich geringeren Temperaturen. Bei 450°C ist die BET Oberfläche bereits um 62 % auf $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ geschrumpft. Abbildung 2.9 zeigt die spezifischen Oberflächen der Proben in Abhängigkeit der Temperatur.

Tabelle 2.3 fasst alle Strukturdaten des mesoporösen Materials nochmal zusammen.

Das nach dem *nanocasting*-Verfahren hergestellte geordnet-mesoporöse Indiumoxid ermöglicht also eine maximale Betriebstemperatur des Sensors von 450°C , zumindest für die Zeit von vier Stunden. Untersuchungen zur Langzeitstabilität stehen noch aus.

Vergleichbare Effekte der Stabilisierung durch *nanocasting* konnten auch für geordnet-mesoporöses Zinndioxid nachgewiesen werden [64]. Der Mechanismus, der zu dieser Stabilisierung führt, ist bisher nicht verstanden. Für Zinndioxid konnte gezeigt werden, dass Reste von Silicium (aus dem für die Synthese verwendeten Silica-Gerüst) Einfluss auf die Stabilität haben [65]. Jedoch zeigen die Proben auch nach einer vollständigen Entfernung des Silicatemplats eine erhöhte Stabilität im Vergleich zu Proben aus herkömmlichen Sol-Gel-Präparationen. Gegenstand weiterer

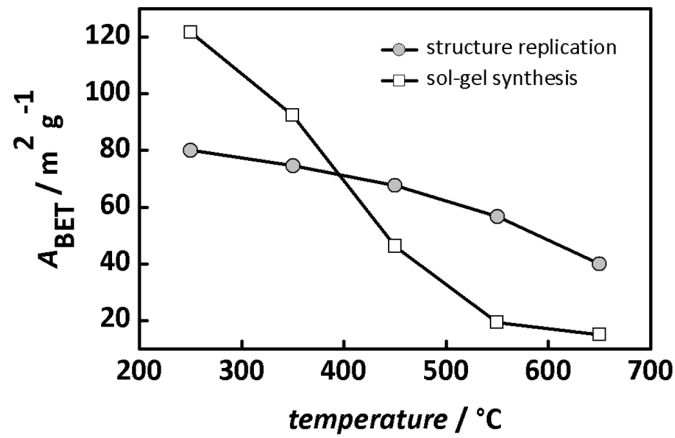


Abbildung 2.9: Vergleich der spezifischen Oberflächen von im Sol-Gel-Verfahren hergestellten Referenzprobe und mesoporös strukturiertem Indiumoxid (*structure replication, nanocast*) nach den Temperaturbehandlungen [49].

Probe	d_{211} [nm]	Porenweite D_h [nm]	Wandstärke a [nm]	spez. Oberfläche A_{BET} [m ² g ⁻¹]	Porenvolumen [cm ³ g ⁻¹]
In ₂ O ₃	9,1	5,5	5,7	80	0,20
In ₂ O ₃ 250 °C	9,0	5,5	5,6	75	0,20
In ₂ O ₃ 350 °C	9,0	5,5	5,6	74	0,18
In ₂ O ₃ 450 °C	9,0	5,6	5,4	68	0,16
In ₂ O ₃ 550 °C	-	(6,3)	-	57	0,19
In ₂ O ₃ 650 °C	-	(9,0)	-	40	0,15

Tabelle 2.3: Zusammenfassung der strukturellen Parameter des mesoporösen Indiumoxids nach den verschiedenen Temperaturbehandlungen.

Untersuchungen ist die Abhängigkeit der Stabilität von der Größe der kristallinen Bereiche. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ist es beim Indiumoxid möglich, die kristallinen Domänen entlang der Porenwände auf über 30 nm auszuweiten.

2.4 Indium(III)–oxid

Indium(III)oxid (In_2O_3) ist ein halbleitendes Oxid mit großer Bandlücke (2,6 eV, siehe Abschnitt 2.4.6). Es liegt üblicherweise sauerstoffdefizitär vor ($\text{In}_2\text{O}_{3-x}$; $0 < x < 0,03$, Sauerstoffdefizit bis zu 1%) und ist dadurch n-leitend. In undotierter Form findet es, wie in dieser Arbeit gezeigt, Verwendung als sensitives Material für resistive Halbleitersensoren. Neben dem In_2O_3 existieren auch In_2O und InO . Diese sind jedoch nur in der Gasphase oder in der Kristall-Matrix stabil und werden hier deshalb nicht weiter behandelt.

Aus ökonomischer Betrachtungsweise ist die zinndotierte Form des Indiumoxids die bedeutendste. Zinndotiertes Indiumoxid (*indium tin oxide*, ITO) ist einer der am weitesten verbreiteten, transparenten Leiter. Es findet unter anderem Anwendung als Elektrodenmaterial in Flachbildschirmen verschiedener Bauart (LCD, OLED, Plasma). In dieser Arbeit wird allerdings nur auf das undotierte Material eingegangen, da als Anwendung die Gassensorik im Vordergrund steht und sich dort ein aus der Dotierung resultierender hoher Leitwert negativ auf die Empfindlichkeit auswirkt.

Das folgende Kapitel soll eine kurze Darstellung des aktuellen Wissensstandes der Eigenschaften von reinem In_2O_3 geben. Die Gewichtung wurde zu Gunsten der in dieser Arbeit verwendeten Proben gelegt. Es werden hauptsächlich die Eigenschaften der Bixbyit-Modifikation des Indiumoxids beschrieben.

Die Gliederung des Abschnitts ergibt sich im speziellen aus dem für das Verständnis der für einen Sensor relevanten Eigenschaften des Materials.

Zu Beginn wird auf die **Kristallstruktur** eingegangen, da diese die Grundlage für alle folgenden Beschreibungen darstellt, die sich auf Defekte im Gitter, im speziellen auf Sauerstoff-Fehlstellen, beziehen. Es folgt ein kurzer Abschnitt über die **Sauerstoff-Diffusion im Volumen**. Darauf aufbauend werden das Modell der **chemischen Verarmung** und in einem kurzen Abschnitt einige Betrachtungen zum **Sensormechanismus** vorgestellt.

Die Quelle der hohen n-Leitfähigkeit bzw. der hohen intrinsischen Ladungsträgerkonzentration ist aktueller Gegenstand der Diskussion. Für diese Arbeit wird von Sauerstoff-Fehlstellen als Ursache für diese Besonderheit des Indiumoxids ausgegangen. Der Abschnitt **Defekt-Modell: Ursache für die hohe Ladungsträgerkonzentration** beschreibt diese und alternativ diskutierte Möglichkeiten genauer. Es folgt ein kurzer Exkurs zur **Bandstruktur und Bandlücke** von Indiumoxid. Auch hier zeichnet sich trotz der enormen technischen Bedeutung und der langen Historie von Experimenten an diesem Material (erste optische Absorptionsmessungen wurden bereits 1966 durchgeführt) erst seit 2 Jahren (2008/2009) ein konsistentes theoretisches Modell ab.

Nach diesen ausführlicheren Beschreibungen folgen im Abschnitt **Materialdaten** Zusammenstellungen von Literaturdaten zur Austrittsarbeit, Beweglichkeit, Permittivität und Ladungsträgerkonzentration. Diese werden später für Abschätzungen

der elektronischen Eigenschaften der vorgestellten Proben verwendet.

2.4.1 Kristallstruktur

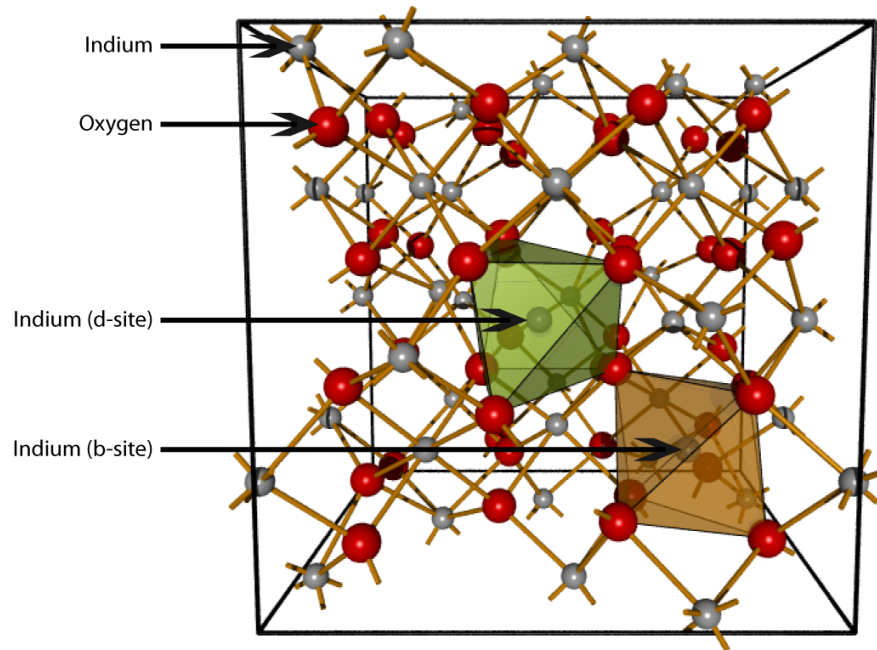


Abbildung 2.10: Darstellung der kubischen Elementarzelle der Bixbyit-Modifikation des Indiumoxids mit insgesamt 80 Atomen. Es sind außerdem die beiden nicht-äquivalenten Plätze des Indiums im Gitter markiert (siehe Text).

In Lehrbüchern werden seit den Arbeiten von Hoekstra [66] und Prewitt [67] ausschließlich zwei Modifikationen des Indiumoxids genannt. Die eine ist die sogenannte Bixbyit-Struktur (Raumgruppe $Ia\bar{3}$), die andere die metastabile Korund-Modifikation (Raumgruppe $R\bar{3}c$) [68]. In der neueren Literatur werden weitere Strukturtypen aufgeführt. Diese werden, ebenso wie die Korund-Modifikation, unter hohen Drücken von 5 bis 57 GPa und bei hohen Temperaturen von 800 °C bis 1250 °C synthetisiert.

Sämtliche dieser Modifikationen sind metastabil, z.B. findet eine irreversible Umwandlung der Korund-Modifikation in den Bixbyit-Typ bei 300 °C unter Normalatmosphäre statt [69]). Unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen ist somit ausschließlich das Vorliegen der (thermodynamisch stabilen) Bixbyit-Modifikation zu erwarten; die Charakterisierung der Proben durch Pulver-Röntgenbeugung lieferte zudem keinen Hinweis auf Koexistenz weiterer Phasen.

Die Bixbyit-Modifikation von In_2O_3 kristallisiert in der Raumgruppe 206, $Ia\bar{3}$. Das

Element	Nr.	Oxidationsz.	Wyckoff-Pos.	X	Y	Z
In	1	3	8b	0.25	0.25	0.25
In	2	3	24d	0.4668(1)	0.0	0.25
O	1	-2	48e	0.3905(13)	0.1529(11)	0.3832(13)

Tabelle 2.4: Für die Abbildungen verwendete Strukturdaten nach Marezio et al. [70].

Gitter ist kubisch raumzentriert und hat eine Gitterkonstante von 10.117 Å. Die primitive Elementarzelle enthält 40 Atome, gebräuchlich ist jedoch die Verwendung der kubischen Elementarzelle. Diese enthält 80 Atome (siehe Abbildung 2.10). Tabelle 2.4 zeigt die Strukturdaten bzw. Atompositionen, die auch zur Erstellung der gezeigten Bilder verwendet wurden.

Die Indiumatome belegen zwei nicht-äquivalente Plätze (in der Grafik mit einem grünen und einem braunen Polyeder dargestellt). Zwar sind beide Plätze von jeweils 6 Sauerstoff-Atomen umgeben, jedoch nicht in der gleichen Anordnung. Dadurch sind die Bindungslängen unterschiedlich. Abbildung 2.11 zeigt eine detailliertere Darstellung dieser beiden nicht-äquivalenten Plätze. In der Abbildung sind die im idealen Kristall nicht belegten Sauerstoff-Zwischengitterplätze ebenfalls dargestellt.

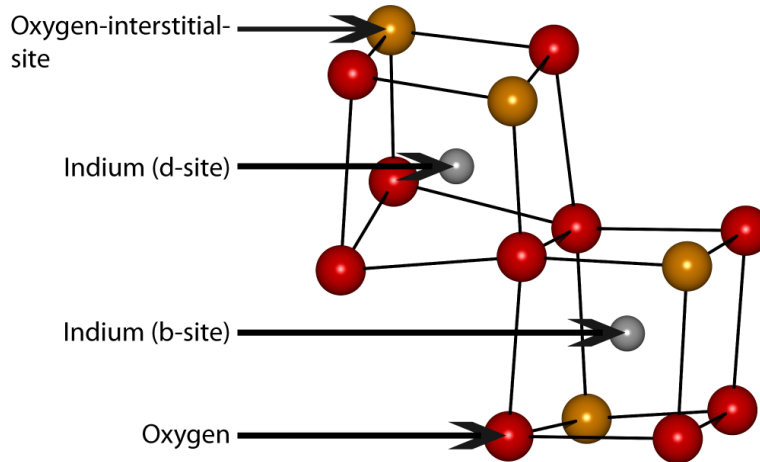


Abbildung 2.11: Darstellung der beiden nicht äquivalenten Positionen, die das Indium im Kristallgitter besetzt. Der Unterschied liegt in der Anordnung des Sauerstoffs, bei der b-Position liegen die Sauerstoff-Zwischengitterplätze auf der Raumdiagonalen, bei der d-Position auf der Flächendiagonalen des Würfels, den die möglichen Plätze für die nächsten Nachbarn des Indiums bilden.

Abbildung 2.12 zeigt einen Ausschnitt der kubischen Elementarzelle entlang der

(111)–Richtung. Die beiden nicht-äquivalenten Indiumplätze sind wiederum durch farbige Polyeder markiert. Außerdem sind neben den im idealen Indiumkristall besetzten Plätzen auch die möglichen Zwischengitterplätze eingezeichnet. Wie bei den Gitterplätzen gibt es auch bei den Zwischengitterplätzen zwei verschiedene Möglichkeiten (blau und grün markiert).

Die Benennung der somit insgesamt vier möglichen Indiumplätze, also zwei Gitter- und zwei Zwischengitterplätze, erfolgt nach der sogenannten Wyckoff–Notation. Diese Notation bezeichnet in der Kristallographie Gruppen von „äquivalenten“ Positionen (genauer: konjugierte Untergruppen der betrachteten Raumgruppe). So bedeutet die Angabe 8b, dass sich in der kubischen Elementarzelle 8 Atome auf b–Plätzen befinden, von denen aus die Nahumgebung identisch erscheint. Das bedeutet, dass z.B. die Zahl der nächsten Nachbarn und deren Abstand und Winkel zueinander identisch sind. Der eigentliche Zweck der Wyckoff–Notation liegt in der Berechnung von Kristalleigenschaften. Die verschiedenen Untergruppen besitzen jeweils bestimmte Symmetrieeigenschaften, deren Ausnutzung den Rechenaufwand verringern kann. Für die nachfolgenden Erläuterungen ist jedoch die zuvor präsentierte vereinfachte Beschreibung ausreichend.

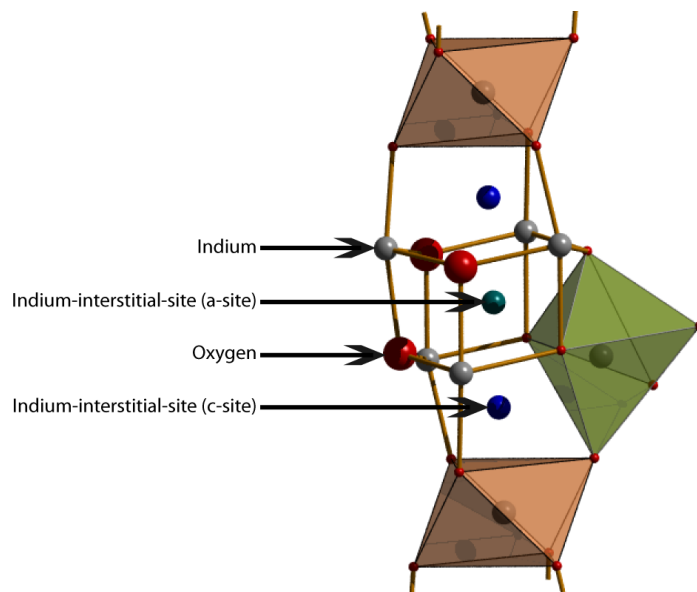


Abbildung 2.12: Ausschnitt der kubischen Elementarzelle entlang der (111)–Richtung: Die beiden nicht-äquivalenten Indiumplätze sind wiederum durch farbige Polyeder markiert. Die beiden möglichen Zwischengitterplätze für das Indium sind blau (c-site) und grün (a-site) markiert.

2.4.2 Sauerstoff-Diffusion im Volumen

Untersuchungen zur Sauerstoff-Diffusion in In_2O_3 sind in der Literatur relativ rar. Lediglich Wirtz et al. haben die Diffusion von Sauerstoff in dichten Indiumoxid-Dickfilmen untersucht, die aus der Gasphase abgeschieden wurden [71]. Die Messungen an solchen Strukturen geben Aufschluss über die Diffusion im Volumen des Materials und nicht über die Eigenschaften der Grenzflächen. Dadurch sind die Ergebnisse, wie in der späteren Diskussion nochmal dargelegt wird, nur bedingt auf das in dieser Arbeit vorgestellte mesoporöse Material zu übertragen, da dies auf Grund des hohen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses sicher grenzflächendominiert ist. Die Untersuchungen von Wirtz et al. wurden bei Temperaturen zwischen 727°C und 1027°C unter verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken durchgeführt. Abbildung 2.13 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Es werden zwei Mechanismen der Sauerstoff-Diffusion unterschieden. Bei O_2 -Partialdrücken unterhalb von $10\text{ }\mu\text{bar}$ erhöht sich der Diffusionskoeffizient mit fallendem Partialdruck. In diesem Bereich findet die Diffusion über die Fehlstellen im Gitter statt. Oberhalb dieses Drucks vergrößert sich der Diffusionskoeffizient mit steigendem O_2 -Partialdruck. Hier dominiert die Diffusion über Zwischengitterplätze. Die Aktivierungsenergien für die beiden Diffusionsmechanismen sind $1,72\text{ eV}$ und $1,97\text{ eV}$ für Zwischengitter- und Fehlstellendiffusion.

2.4.3 Chemische Verarmung

Die hohen Ladungsträgerkonzentrationen von bis zu 10^{20} cm^{-3} selbst in undotiertem In_2O_3 führen auch bei einer sehr hohen Anzahl von Oberflächenzuständen nur zu einer sehr dünnen Verarmungsrandschicht in der Größenordnung von 1 nm (siehe Diskussion, Abschnitt 5.6). UV-Photoelektron-spektroskopische (UPS-) Untersuchungen von Harvey et al. legen jedoch eine deutlich dickere Verarmungsschicht nahe. Die Autoren postulieren deshalb die Ausbildung einer chemischen Verarmungsrandschicht, d.h. eine oberflächennahe Schicht, in der die Dotierkonzentration stark reduziert bzw. die Sauerstoffkonzentration im Vergleich zum Volumen erhöht ist [72]. Im Gegensatz zur herkömmlichen Raumladungsschicht, die sich als Kompensation zur Oberflächenladung ausbildet, ist die chemische Verarmungsrandschicht (und damit die Verschiebung des Fermi-Niveaus) nicht mit einer Ladung verknüpft. Eine solche Schicht bildet sich durch eine stark unterdrückte Diffusion bei geringen Temperaturen. Durch die Oberfläche der Bixbyit-Struktur kann auch bei geringen Temperaturen Sauerstoff in das oberflächennahe Gitter eingebaut werden. Die geringe Diffusion im Volumen führt aber zu einer Anreicherung von Sauerstoff an der Oberfläche (siehe Abbildung 2.14).

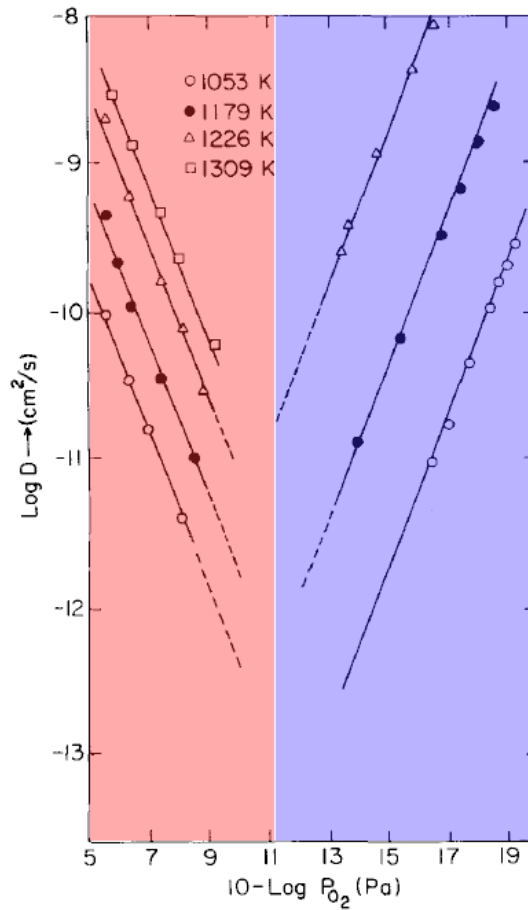


Abbildung 2.13: Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdrucks [71]. Im linken Bereich (rot) dominiert die Sauerstoff-Diffusion über Zwischengitterplätze, im rechten Bereich (blau) die über Fehlstellen.

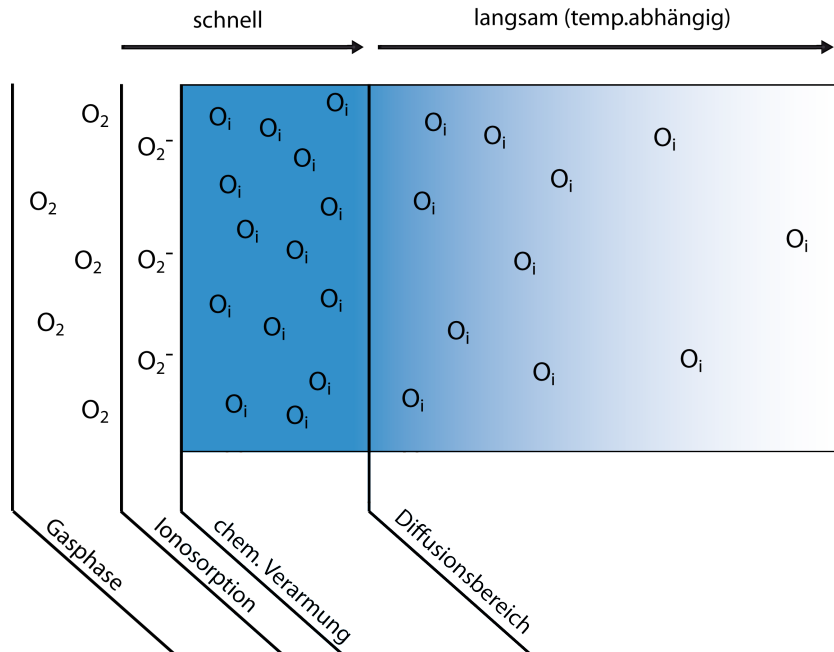


Abbildung 2.14: Schemadarstellung der chemischen Verarmung: Sauerstoff aus der Gasphase ionosorbiert und wird sehr schnell in das Gitter eingebaut. Die Diffusion im Gitter ist aber bei niedrigen Temperaturen stark unterdrückt. Somit kommt es zu einer Anreicherung von Sauerstoff in der oberflächennahen Schicht.

2.4.4 Sensormechanismus

Die zuvor beschriebenen O-Zwischengitterplätze sind eine Besonderheit der Bixbyit-Struktur. Im Gegensatz zu z.B. SnO_2 , welches ein dichtgepacktes Sauerstoff-Untergitter aufweist, erfolgt der Sauerstoffeinbau auf Grund der freien Zwischengitterplätze über die Oberfläche von In_2O_3 relativ leicht auch schon bei sehr geringen Temperaturen [72]. Daher gehen Ivanovskaya et al. davon aus, dass keine chemisorbierten Sauerstoffspezies auf der Oberfläche existieren und die Sensorreaktion hauptsächlich einer Oxidation bzw. Reduktion des In_2O_3 zugeschrieben werden kann [73]. Die von den Autoren verwendeten Schichten wurden mit einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Messungen von Korotcenkov et al. weisen jedoch auf eine Korrelation der Sensorreaktion mit der Oberflächenstruktur von In_2O_3 -Filmen (hergestellt durch Spray-Pyrolyse) hin [74],[75]. Die Gruppe folgert daraus, dass es sich aus diesem Grund um eine Mischform der beiden Mechanismen, Ionosorption und Redox-Vorgang, handeln muss. Erst in neueren Arbeiten, z.B. von Golovanov et al., gelingt es, mit Hilfe von experimentellen Daten von In_2O_3 -Filmen (*spray pyrolysis*) und Dichtefunktionalrechnungen eine

Modellvorstellung für die Sensoreigenschaften zu entwickeln [76]. Diese Modellvorstellung geht von unterschiedlichen Reaktionsmechanismen für die Reaktion auf oxidierende und reduzierende Gase aus. In den folgenden Darlegungen wird diese Vorstellung übernommen:

Oxidierende Gase: Die Sensorreaktion wird durch Diffusionsprozesse bestimmt.

Reduzierende Gase: Die Reaktion wird durch Redox-Prozesse und katalytische Effekte in einer dünnen, oberflächennahen Schicht bestimmt.

2.4.5 Defekt-Modell: Ursache für die hohe Ladungsträgerkonzentration

Ein herausragendes Merkmal von Indiumoxid ist die n-Leitfähigkeit von undotiertem Material mit einer Ladungsträgerkonzentration von bis zu 10^{19}cm^{-3} [77],[78]. Die Zahl von intrinsischen Defekten im Indiumoxid ist bei Wachstum sowohl unter Gleichgewichtsbedingungen (bis zu 1 % Sauerstoff-Mangel im Gitter) als auch unter stark reduzierenden Bedingungen [79] hoch. Über die Art der Defekte herrscht jedoch momentan noch keine Einigkeit. Deshalb wird im Folgenden eine kurze Übersicht der in der Literatur diskutierten Möglichkeiten gegeben.

Für das reine Material gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, nämlich Sauerstoff-Fehlstellen und Indium auf Zwischengitterplätzen. Abbildung 2.15 zeigt Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen von Agoston et al. [80]. Wie zu erkennen ist, wirken sich die beiden als Donatoren sehr ähnlich im Bandschema aus.

Um somit Rückschlüsse auf die Ursache der hohen Ladungsträgerkonzentration zu ziehen, muss z.B. zusätzlich die thermodynamische Stabilität des Defektes betrachtet werden. Einige neuere Arbeiten gehen neben reinen Bandstrukturrechnungen auch auf diesen Punkt ein.

Im folgenden werden beide Ansätze, also Sauerstoff-Fehlstellen und Zwischengitter-Indium als Quelle für die hohe Ladungsträgerkonzentration, vorgestellt. Nimmt man zudem an, dass Verunreinigungen eine Rolle spielen können, kommt weiterhin Wasserstoff als Donator in Frage. Im Gegensatz zu anderen Verunreinigungen ist Wasserstoff bei vielen Herstellungsverfahren vorhanden, deshalb wird auch auf diese Möglichkeit kurz eingegangen:

Sauerstoff-Fehlstellen

Prinzipiell besitzen alle intrinsischen Defekte im Indiumoxid flache Zustände und sind somit in der Lage, als Donoren zu fungieren, also freie Elektronen in das Leitungsband abzugeben. Die Berechnungen ergeben weiterhin eine geringere Energie für die Ausbildung der Sauerstoff-Fehlstellen im Vergleich zur Ausbildung von Zwischengitter-Indium [80]. Als Ergebnis liefern somit die Sauerstoff-Fehlstellen den Hauptbeitrag zur Ladungsträgerkonzentration und zur Nichtstöchiometrie des

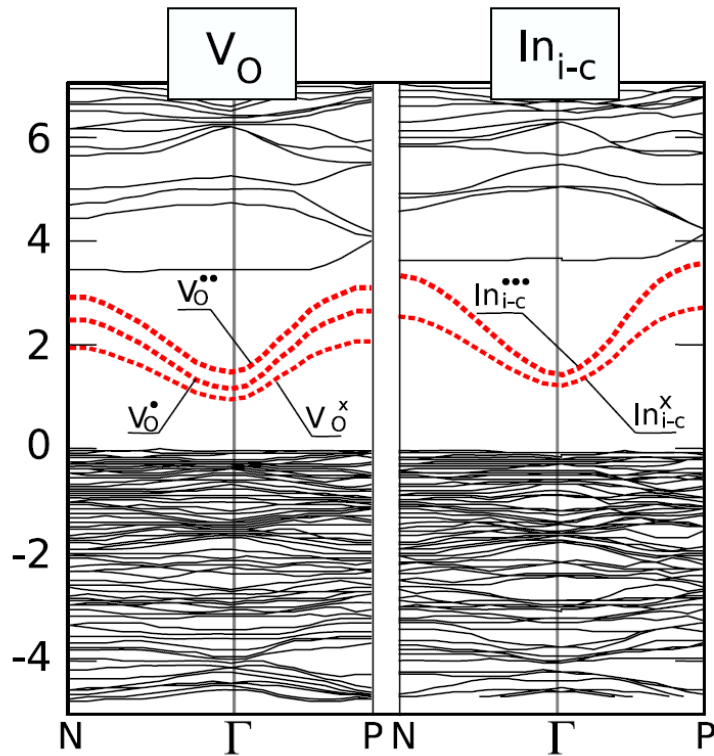


Abbildung 2.15: Berechnete Bandstruktur mit Sauerstoff-Fehlstellen (links) und Zwischengitter-Indium (rechts) inklusive Verschiebung der Energieniveaus in Abhängigkeit des Ladungszustandes. Beide Defekte zeigen ähnliche Eigenschaften, eine zweite Bandlücke, welche bei höheren Energien entsteht, sowie eine ähnliche Energieniveaushiftung bei Besetzung mit Elektronen. [80]

Indiumoxids. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen schon Lany und Zunger. Ihre ebenfalls mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie erzielten Ergebnisse interpretieren sie wie folgt [81]:

- Für die Nichtstöchiometrie von bis zu 1% sind Sauerstoff-Fehlstellen und nicht Zwischengitter-Indiumatome verantwortlich.
- Die intrinsischen Donatoren, die Sauerstoff-Fehlstellen und das Zwischengitter-Indium sind zwar flache Donatoren, führen aber bei Raumtemperatur ohne weitere Anregung trotzdem nur zu Ladungsträgerkonzentrationen von maximal 10^{14} cm^{-3} und erklären somit nicht die gemessenen Konzentrationen (siehe Abschnitt 2.4.7).

- Sogenannte *electron killers* wie z.B. Zwischengitter-Sauerstoff im Indiumoxid sind außerordentlich instabil.
- Ein optisch anregbarer, metastabiler und leitender Zustand der Sauerstoff-Fehlstellen ist in der Lage, die (hier nicht weiter behandelte) Diskrepanz zwischen tiefen Farbzentren und guter Leitfähigkeit im Indiumoxid bzw. die Differenz der gemessenen und der berechneten Ladungsträgerkonzentration zu erklären.

Für den letzten Punkt, das Vorhandensein einer persistenten Photoleitfähigkeit als Ursache für die hohe Ladungsträgerkonzentration, gibt es bisher keine experimentellen Befunde. Im Rahmen dieser Arbeit wird von Sauerstoff-Fehlstellen als intrinsische Donatoren ausgegangen. Die zuvor vorgestellten Ergebnisse sind die einzigen bisher bekannten, die auch die thermodynamische Stabilität der Punktdefekte, also z.B. der Sauerstoff-Fehlstellen oder des Zwischengitter-Indiums, und die elektronischen Übergänge im Detail betrachten. Im folgenden werden jedoch zum Vergleich auch andere Erklärungsansätze für die beim Indiumoxid gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen vorgestellt, die zumeist lediglich von der Lage des entsprechenden Donatorzustandes auf dessen Fähigkeit, die hohen beobachteten Ladungsträgerkonzentrationen zu erklären, schließen:

Zwischengitter-Indium

Von Tomita et al. [82] präsentierte Molekülorbitalrechnungen zeigen, dass Indium auf Zwischengitterplätzen als flacher Donator verantwortlich für die hohe Elektronenkonzentration sein kann. Sauerstoff-Fehlstellen werden im Gegensatz dazu nur schwer ionisiert. Die Fehlstellen führen zu einer starken Verformung des Kristallgitters in der Nahumgebung. Dadurch wird die Ausbildung von Zwischengitter-Indium begünstigt. Indium-Fehlstellen hingegen stellen flache Akzeptoren gerade über der Valenzbandkante dar. Dieses Problem wird von Tomita et al. nicht adressiert, experimentell ist jedoch kein p-leitendes Verhalten von Indiumoxid bekannt. Abbildung 2.16 zeigt die Lage der verschiedenen Donator- und Akzeptorlevel. Es ist zu bemerken, dass bei den Berechnungen noch von einer Bandlücke von 3,75 eV ausgegangen wurde, während neuere Erkenntnisse darauf hindeuten, dass in signifikantem Maße eine Anregung bei 2,6 eV möglich ist, was herkömmlich als indirekte Bandlücke betrachtet wurde (s.u.).

Ein Vergleich dieser Ergebnisse für die flachen Donatoren $V_O - In_{i-a}$ und $V_O - In_{i-c}$ bei 0.099 bzw. 0.101 eV mit z.B. den experimentellen Arbeiten von Weiher [78], der eine Aktivierungsenergie der flachen Donatoren von ca. 0.093 eV ermittelt hat, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des Modells mit dem Experiment. Wie zuvor bereits erwähnt, werden jedoch die Bildungsenthalpien der Defekte und der Defektcluster nicht berücksichtigt. Somit ist eine Abschätzung des tatsächlichen Beitrags der beschriebenen Defekte zur realen Ladungsträgerkonzentration nicht möglich.

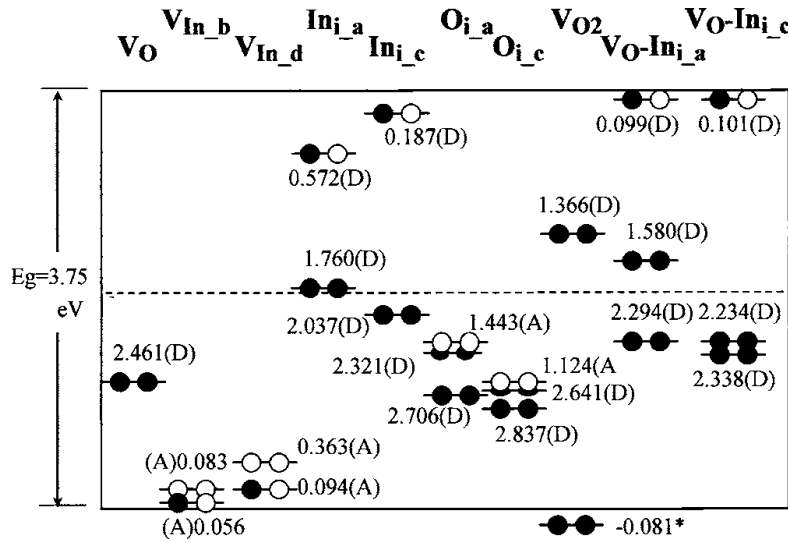


Abbildung 2.16: Lage der verschiedenen Defekte in In_2O_3 . Im oberen Bereich des Bildes ist die Art des Defektes in der Kröger-Vink Notation dargestellt. Zusätzlich wird die Lage in der Einheitszelle in der Wyckoff-Notation angehängt (z.B. In_i_b). Donatoren sind mit D markiert, Akzeptoren mit A. Die Aktivierungsenergien für Donatoren sind von der Leitungsbandunterkante aus gemessen, die für die Akzeptoren von der Valenzbandoberkante. Niveaus mit * befinden sich im Valenzband. Gefüllte Kreise stellen besetzte Elektronenzustände, offene Kreise unbesetzte Zustände dar [82].

Wasserstoff-Verunreinigung

Als eine weitere Möglichkeit für die hohen Ladungsträgerkonzentrationen in transparenten Leitern (*transparent conductive oxides*, TCOs) wie Indiumoxid, Zinndioxid oder Zinkoxid, werden Verunreinigungen durch Wasserstoff angenommen. King et al. verwenden Myonen-Spin-Rotations- und Relaxationsspektroskopie um Rückschlüsse auf das Verhalten von Wasserstoff in Indiumoxid (und Zinndioxid) zu machen. Bei der angewandten Methode wird ein positives Myon in den Halbleiter implantiert. Dieses Myon besitzt die Fähigkeit, eine Bindung mit einem Elektron einzugehen und ein sogenanntes Myonium zu bilden. Ein Myonium verhält sich wie ein leichtes Isotop des Wasserstoff mit dem Vorteil, dass es ein sehr gut definiertes Erzeugungs- und Zerfallsverhalten besitzt, welches mit Hilfe von spektroskopischen Methoden erfasst werden kann [83],[84]. Als Ergebnis beobachten die Autoren flache Donatorenzustände im Indiumoxid mit einer Aktivierungsenergie von 47 ± 6 meV (18 ± 3 meV für Zinndioxid). Wasserstoff-Verunreinigungen können analog dazu ebenfalls zur Ausbildung von flachen Donatoren führen und somit einen Beitrag zur hohen Ladungsträgerkonzentration in transparenten Leitern liefern [85]. Vergleichbare Untersuchungen am Zinkoxid zeigen

ebenfalls die Möglichkeit von Wasserstoff-Verunreinigung als flache Donatoren auf [83], jedoch ist die Ladungsträgerkonzentration von Wasserstoff-freiem Zinkoxid vergleichbar mit herkömmlich präparierten Proben [86].

2.4.6 Bandstruktur und Bandlücke

Der zentrale Punkt der Bandstruktur, der in den letzten 40 Jahren für die meiste Diskussion sorgte, ist die Größe und die Art der Bandlücke. Für diese Arbeit wird von einer direkten Bandlücke [87] mit einer Anregungsenergie von 2,6 eV ausgegangen, die aber im Volumenmaterial auf Grund verbotener Übergänge vom Valenzbandmaximum zum Leitungsbandminimum nicht beobachtet werden kann [88]. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben sind jedoch bedingt durch die Nanostruktur stark oberflächendominiert, d.h. Bandübergänge können mit Hilfe von Oberflächenzuständen auch unterhalb der Energie für erlaubte Übergänge stattfinden (siehe Abschnitt 5.4, Diskussion). Die Motivation für die vorab getroffene Festlegung wird im folgenden mit Hilfe eines Literaturüberblicks gegeben.

Schon frühe Arbeiten belegen die Existenz einer direkten Anregung bei ca. 3,75 eV [89], [90]. Aber schon in der Arbeit von Weiher et al. [89] wird eine indirekte Anregung im Bereich von 2,6 eV beschrieben. Insbesondere die für die indirekte Anregungen gemessenen Energien unterscheiden sich stark (2,1-2,7 eV, [91], [89]), aber auch bei der Lage des Valenzbandmaximums ([92], [72]) zeigen verschiedene Arbeiten deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Neuere theoretische Arbeiten, wie z.B. von Erhart et al. [87], kommen mit Hilfe von DFT-Rechnungen zu dem Schluss, dass es keinen Hinweis für eine indirekte Bandlücke im defektfreien Volumen von In_2O_3 gibt. Jedoch wird auch in diesen Arbeiten noch von einer direkten Bandlücke von ca. 3,7 eV ausgegangen. Erst neueste Entwicklungen in der Präparation hochkristalliner Schichten erlauben Messungen, die Rückschlüsse auf die Natur der Bandlücke geben. Zuvor war es nicht möglich, Oberflächen und Korngrenzeneffekte zu trennen. Abbildung 2.17 zeigt die Ergebnisse von King et al. [93] für die beiden Modifikationen des Indiumoxids, die kubische Bixbyit-Struktur und die Korund-Modifikation. Signifikante Absorption findet im Fall der kubischen Modifikation erst ab 3,5 eV statt. Diese wurde zuvor der direkten Bandlücke zugeordnet. Es ist jedoch auch eine deutliche Absorption im niederenergetischen Bereich zu erkennen. Dieser Bereich wurde zuvor einer indirekten optischen Absorption zugeschrieben. Seit kurzen existiert jedoch ein neuer Erklärungsansatz. Unter anderem haben Walsh et al. [88] gezeigt, dass der Übergang vom Valenzbandmaximum zum Leitungsbandminimum in Bixbyit-Indiumoxid im Rahmen der Dipolnäherung verboten ist. Messungen zeigen deshalb immer den Übergang von einem deutlich tiefer im Valenzband liegenden Zustand ins Leitungsband.

Abbildung 2.18 zeigt Ergebnisse von DFT-Berechnungen, die diesen Sachverhalt verdeutlichen. Der experimentell beobachtete Übergang findet von dem Bereich unterhalb des in grün dargestellten Niveaus aus dem Valenzband statt. Elektronen von

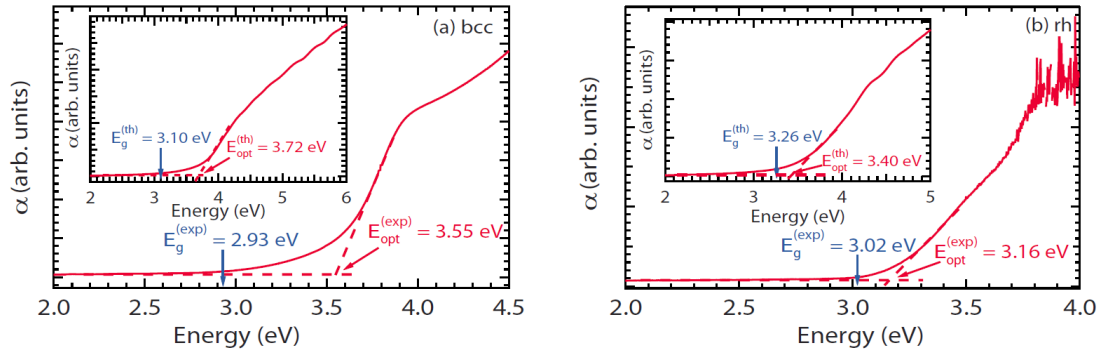


Abbildung 2.17: Experimentell gemessener Absorptionskoeffizient α für (a) Bixbyit-analoges In_2O_3 und (b) Korund-analoges In_2O_3 . Die Insets zeigen jeweils die berechneten Koeffizienten [93].

der Oberkante des Valenzbandes werden thermisch mit Phononen-Unterstützung ins Leitungsband angeregt. Das experimentelle Verhalten gleicht einer indirekten Bandlücke, obwohl das Minimum der Leitungsbandkante denselben k -Wert wie das Maximum der Valenzbandkante besitzt.

2.4.7 Materialdaten

Nach den zuvor dargestellten Modellbeschreibungen werden nun einige Materialdaten zum Indiumoxid aufgeführt. Da die entsprechenden Größen für die in dieser Arbeit verwendeten Proben noch nicht gemessen wurden, bildet folgende Sammlung an Literaturdaten die Grundlage für spätere Abschätzungen. Wie auch später erwähnt, ist bei der Auswahl wenn möglich auf die Vergleichbarkeit der vermessenen Proben zu den eigenen Präparationen geachtet worden.

Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit wurde z.B. von Pan et al. [94] mit Hilfe von interner Photoemission zu 5 eV bestimmt. Bei diesen Messungen wurde eine In_2O_3 -Si-SiO₂ Struktur präpariert und mit Hilfe einer UV-Lampe angeregt. Die Wellenlänge der Lampe wurde so gewählt, dass sie deutlich über der bekannten Austrittsarbeit von SiO₂ liegt. Durch Anlegen von Sperrspannungen mit unterschiedlicher Polarisation konnte die Barrierenhöhe des In_2O_3 -Si-SiO₂ Kontakts ermittelt werden. Eine genauere Beschreibung dieses Verfahrens findet sich bei Williams [95] oder Abstreiter [96].

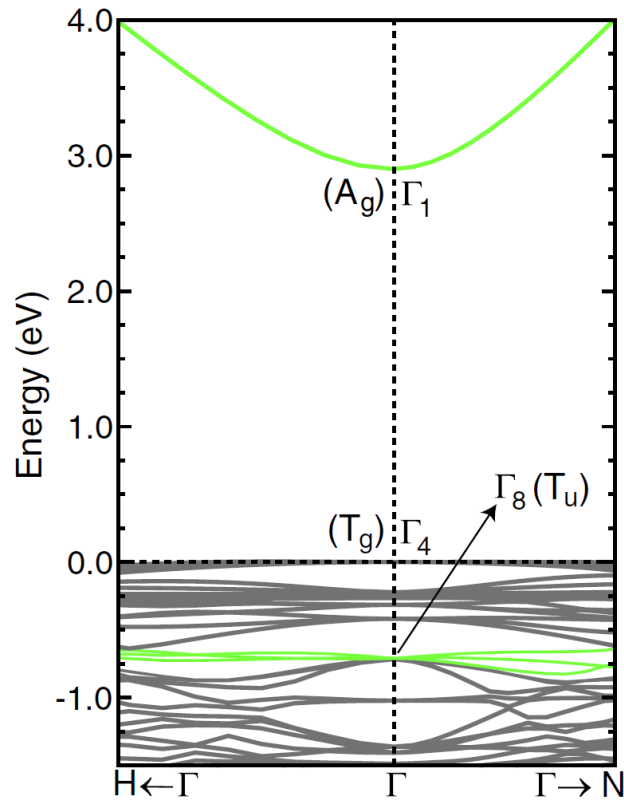


Abbildung 2.18: DFT-berechnete Bandstruktur von Bixbyit-analogem-In₂O₃. Zwischen den grün dargestellten Niveaus, bzw. im Valenzband unterhalb des grünen Niveaus, findet der experimentell am stärksten beobachtete Übergang statt. Wegen der starken Unterschätzung der Bandlücke bei DFT-Rechnungen wurde die Lage des Leitungsbandes angepasst.[88]

Beweglichkeit

Typische Beweglichkeiten für gesputterte Indiumoxid-Schichten wurden z.B. von Kumar et al. [97] mit $\mu = 60 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ gemessen. Dazu wurden Transmissionsspektren im Bereich von 200–2500 nm aufgenommen. Die optischen Eigenschaften der Filme können komplett mit dem komplexen Brechungsindex bzw. der komplexen dielektrischen Funktion:

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_1(\nu) + i\epsilon_2(\nu) \quad (2.4)$$

beschrieben werden. Kumar et al. verwenden das Drude Modell, um die elektronischen Eigenschaften zu ermitteln [98]. Im Drude-Modell ist die dielektrische Funktion gegeben

durch:

$$\epsilon_D(\nu) = \frac{-\Omega_P^2}{\nu^2 + i\nu\Omega_T} \quad (2.5)$$

mit der Plasmonenfrequenz Ω_P und der Plasmonendämpfungsfrequenz Ω_T . Mit Hilfe der Plasmonendämpfungsfrequenz berechnet sich die Beweglichkeit zu:

$$\mu = \frac{e}{2\pi m^* c_0 \Omega_T} \quad (2.6)$$

mit der effektiven Masse der freien Ladungsträger m^* , die von Kumar et al. als $0,3 \cdot m_e$ gewählt wurde (mit der Elektronenmasse m_e).

Permittivität

Für die relative Permittivität findet sich in der Literatur z.B. bei Abdullaev [99] ein Wert von $\epsilon = 10, 2$ für In_2O_3 .

Ladungsträgerkonzentration

Grob kann man die in der Literatur behandelten Indiumoxidproben nach der Art ihrer Herstellung in zwei Klassen einteilen. Die einen werden über Gasphasenabscheidung hergestellt, die anderen über nasschemische Verfahren. Bei der Gasphasenabscheidung kann die Stöchiometrie des Indiumoxids sehr genau über Prozessparameter eingestellt werden. Eine Möglichkeit ist z.B. die Variation des Sauerstoff-Partialdrucks während der Abscheidung. Li et al. [100] erhalten Ladungsträgerkonzentrationen von Magnetron-gesputterten Filmen (150 nm Schichtdicke, polykristallin) von $4 \cdot 10^{19}$ bis $1,4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ für Partialdrücke von $4,5 \cdot 10^{-4}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar. Ähnliche Ladungsträgerkonzentrationen ($1 - 5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$) erhalten auch Bellingham et al. [101] mit Hilfe von Ionenstrahl-gestützter Deposition (Sputtern) bei Sauerstoff-Partialdrücken von $3,25 \cdot 10^{-4}$ mbar und Kumar et al. [97] mit $1 - 3 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ebenfalls durch Sputtern mit Partialdrücken um $6 \cdot 10^{-4}$ mbar. Einzelne Veröffentlichungen wie z.B. von Cho et al. [102] verwenden Sauerstoffionen-gestützte Aufdampfung und stellen so Filme nahe der Stöchiometrie her (Verhältnis O zu In 1,4). Dadurch verringert sich die Ladungsträgerkonzentration auf $8,45 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

Bei den nasschemischen Verfahren wird das Material selbst üblicherweise z.B. über eine Sol-Gel-Route synthetisiert und anschließend als Dispersion auf ein Substrat aufgetragen. Der Vorteil dieser Herstellungsmethode liegt darin, dass man durch die Prozessbedingungen Einfluss auf die Struktur nehmen kann. Es können Korngrößen direkt durch Wachstumsphasen beim Sol-Gel-Prozess eingestellt werden und es ist möglich, das Material, wie in dieser Arbeit vorgestellt, durch Templatverfahren zu strukturieren. Nachteil ist, dass direkt wenig Einfluss auf die Stöchiometrie genommen werden kann. Oprea et al. [103] haben für im Sol-Gel-Verfahren präparierte Proben

an synthetischer Luft bei 300 °C eine Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ gemessen.

Die von Oprea beschriebenen Proben dürften die beste Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit vorgestellten Proben darstellen. Die Templatsynthesen werden ebenso wie die Sol-Gel-Synthesen unter Normalatmosphäre bzw. in einem Lösungsmittel hergestellt. Somit sollte sich in beiden Fällen eine vergleichbare Stöchiometrie einstellen. Die Kristallitgrößen sind in vergleichbaren Dimensionen. Deshalb wird für spätere Abschätzungen die von Oprea et al. gemessene Ladungsträgerkonzentration verwendet.

Tabelle 2.5 zeigt eine Übersicht der für die verschiedenen Schichten gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen:

Ladungsträgerdichte	Probenbeschreibung	Verweis
$4 \cdot 10^{19}$ bis $1,4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$	Magnetron-gesputterte Filme, 150 nm dick, polykristallin	[100]
$1 - 5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$	Ionenstrahlgestützte Deposition (Sputtern)	[101]
$1 - 3 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$	Ionenstrahlgestützte Deposition (Sputtern)	[97]
$8,45 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$	Sauerstoff-Ionen-gestütztes Aufdampfen, Filme nahe Stöchiometrie	[102]
$1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$	Sol-Gel-Proben	[103]

Tabelle 2.5: Ladungsträgerdichten verschiedener Indiumoxide, der grau hinterlegte Wert wird in dieser Arbeit für Abschätzungen verwendet (siehe Text).

3 Experimentelles

3.1 Synthesen

3.1.1 SBA-15

Die Synthese von SBA-15-Silika wurde in Abwandlung der Synthese von Zhao et al. durchgeführt [104]. Dafür wurden 12 g P-123 Blockcopolymer (Sigma) bei 35 °C in einer Mischung aus 360 g deionisiertem Wasser und 43 g Salzsäure (32 %) gelöst und für 24 Stunden gerührt. Nach der Zugabe von 24 g Tetraethylorthosilikat (TEOS, Merck) wurde die Mischung erneut für 24 Stunden bei 35 °C gerührt. Das resultierende Gel wurde in einen Autoklaven gefüllt und für 24 Stunden auf 140 °C geheizt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das Blockcopolymer wurde durch Kalzinierung des getrockneten Produkts in Luft bei 550 °C für 6 Stunden entfernt. Die Heizrate betrug $2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.1.2 KIT-6

Die Synthese des KIT-6-Silika wurde in Abwandlung der Synthese von Kleitz et al. durchgeführt [28]. Dafür wurden 12 g P-123 Blockcopolymer (Sigma) bei 35 °C in einer Mischung aus 360 g deionisiertem Wasser und 43 g Salzsäure (32 %) gelöst und für 24 Stunden gerührt. Nach Zugabe von 12 g n-Butanol wurde die Lösung für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde 24 g Tetraethylorthosilikat (TEOS, Merck) zugefügt und erneut für 24 Stunden bei 35 °C gerührt. Das resultierende Gel wurde in einen Autoklaven gefüllt und für 24 Stunden auf 140 °C geheizt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff gefiltert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das Blockcopolymer wurde durch Kalzinierung des getrockneten Produkts in Luft bei 550 °C für 6 Stunden entfernt. Die Heizrate betrug $2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.1.3 Mesoporöses Indiumoxid

Für eine typische Synthese wurde ein KIT-6- oder SBA-15-Silika mit Hilfe der *incipient wetness* Technik mit einer gesättigten Lösung von $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma) imprägniert. Nach Filtration und Trocknung wurden die Proben in Luft auf 300 °C mit einer Heizrate von $2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ geheizt. Um das Indiumnitrat in das Oxid zu überführen, wurde diese Temperatur 2 Stunden gehalten. Die Umwandlung wurde mit Hilfe von TG-MS-Messungen untersucht (siehe [1]). Für eine ausreichende Füllung der Silikaporen wurde diese Prozedur dreimal wiederholt. Abschließend wurde die Silikamatrix durch Ätzen mit Natronlauge (2 mol/l) bei Raumtemperatur für 4 Stunden entfernt. Diese Prozedur wurde zweimal wiederholt.

3.1.4 Sensorpräparation

In einer typischen Sensorpräparation wurden 50 mg des getrockneten Indiumoxidpulvers in 2 ml destilliertem Wasser dispergiert. Die Dispersion wurde vor dem Auftropfen für zwei Minuten im Ultraschallbad behandelt. Unmittelbar im Anschluss an diese Behandlung wurden 5 μl dieser Dispersion mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette auf ein Sensorsubstrat aufgetropft (siehe Abbildung 3.1). Nach 4 Stunden Trocknung des Sensorsubstrats bei Raumtemperatur in Luft wurde die sensitive Schicht einer vierstündigen Temperaturbehandlung mit Hilfe des auf dem Sensor befindlichen Heizers bei 250 °C an Raumluft unterzogen.

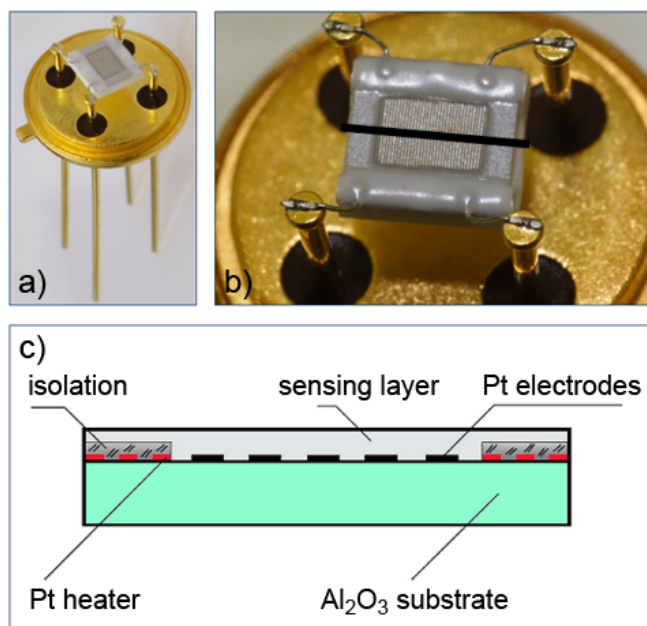


Abbildung 3.1: Kommerziell erhältliches gesockeltes Sensorsubstrat a). Das Substrat selbst besitzt eine interdigitale Elektrodenstruktur b). Die schwarze Linie markiert den Schnitt, der in c) dargestellt ist.

3.2 Analytik

3.2.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulver wurden mit Hilfe eines PANalytical X'Pert PRO mit einem X'Celerator *real-time multiple-strip* Detektor und Kupfer $K\alpha$ -Strahlung (40 kV Beschleunigungsspannung, 40 mA Strom) durchgeführt. Die Integrationszeit betrug 25 Sekunden und die Schrittweite war $2\theta = 0,0167^\circ$ für die Kleinwinkelmessungen ($2\theta < 10^\circ$) bzw. 20 Sekunden und $2\theta = 0,0167^\circ$ für die Weitwinkelmessungen ($2\theta > 10^\circ$). Die Datenanalyse wurde mit Hilfe der Software X'Pert HighScore Plus (2.2.1) durchgeführt.

3.2.2 Stickstoff-Physisorption

Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen wurden bei -196°C mit Hilfe einer Quantachrome Autosorb 6 Physisorptionsapparatur durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung jeweils bei 120°C für 24 Stunden ausgegast. Der Messbereich lag zwischen $p/p_0 = 0,025$ und $p/p_0 = 0,995$ und umfasste 41 Punkte für den Adsorptions- und Desorptionsast. Die Datenanalyse wurde mit Hilfe der Autosorb Software (1.51, Juni 2005) durchgeführt.

3.2.3 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Bilder und auch punktuelle Elektronenbeugung (SAED) wurden mit Hilfe eines Philips CM30-ST Mikroskops aufgenommen. Für Energiedispersive Röntgenspektroskopie wurde ein EDAX PV 9900 System verwendet.

3.2.4 Raster-Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem HREM EDX Leo Gemini 982 aufgenommen. Die Proben wurden in Wasser dispergiert und auf Kohlenstoff-Folie aufgebracht. Die mesoporösen Silika-Materialien wurden vor der Messung mit Platin besputtert.

3.2.5 Ozonanalysator

Die Ozonkonzentration wurde mit einem Zwei-Kammer UV-Absorptionsphotometer (Thermo Electron Corporation, Model 49C O3 Analyzer) bestimmt.

3.3 Messaufbauten

3.3.1 Monochromator, LED, Sensorblock

Für die Messungen mit UV-Licht und zur Vermessung des Spektrums der verwendeten blauen LED kam ein Gittermonochromator (Princeton Instruments, Acton SP2300) zum Einsatz. Abbildung 3.2 zeigt ein Schema des Messaufbaus.

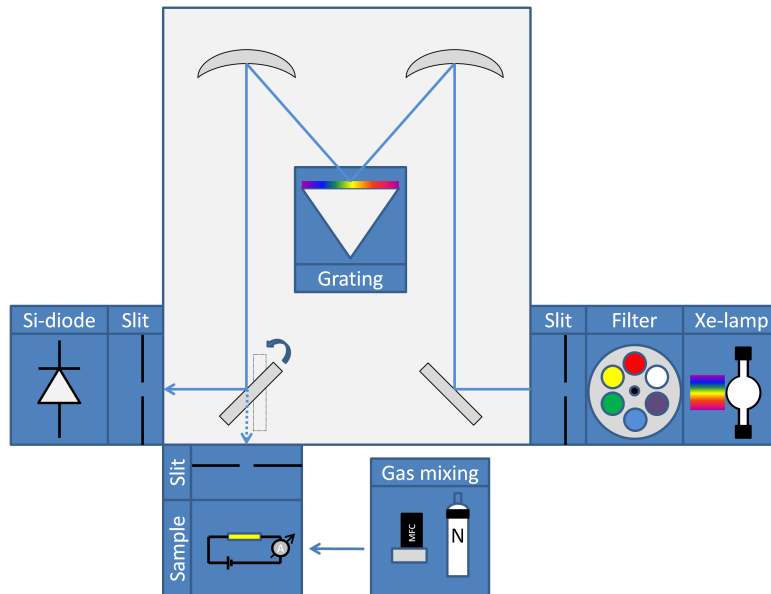


Abbildung 3.2: Aufbau zur Messung der Langzeitbeleuchtungseffekte unter verschiedenen Gasatmosphären: Eine Xe-Ultrahochdrucklampe erzeugt das Licht. Dieses kann mit Hilfe eines Filters vorgefiltert werden. Sowohl am Eingang zum Monochromator als auch an den Ausgängen zur Probe bzw. zum Referenzdetektor befinden sich steuerbare Blenden. Die Wellenlänge wird mit Hilfe eines Reflexionsgitters ausgewählt.

Der Monochromator verfügt über steuerbare Blenden an allen Ein- und Ausgängen. Das Licht der Lampe kann mit Hilfe eines Filterrades vor Eintreten in den Monochromator durch einen Passfilter geleitet werden. Die Verwendung eines solchen Filters ist sinnvoll, da ein Gittermonochromator neben der eigentlich gewünschten Frequenz auch die höheren harmonischen, d.h. die ganzzahligen Vielfachen des eingestellten Wertes passieren lässt. In der vorliegenden Arbeit wurde stets ein 300 nm Passfilter verwendet. Der Monochromator selbst erlaubt die Wahl zwischen einem von drei Reflexionsgittern. Diese sind unterschiedlich fein gerastert (300, 1200 und 1800 Striche pro mm). Je feiner die Rasterung ist, desto kleiner ist die Halbwertsbreite des monochromatischen Lichts. Ein feines Gitter verringert aber gleichzeitig auch die

Intensität. Da es bei den Untersuchungen in dieser Arbeit nicht auf eine sehr schmale Halbwertsbreite ankam, wurde zu Gunsten höherer Intensität das grobe Gitter mit 300 Strichen pro mm gewählt. Nachdem das Licht das Gitter passiert hat, besteht die Möglichkeit, mit Hilfe eines beweglichen Spiegels den Strahl entweder auf die Probe oder auf einen Referenzdetektor (Si-Diode) umzulenken. Mit Hilfe dieses Detektors ist es z.B. möglich, das Spektrum der Lichtquelle zu vermessen. Das so ermittelte Spektrum der verwendeten Xe-Lampe ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

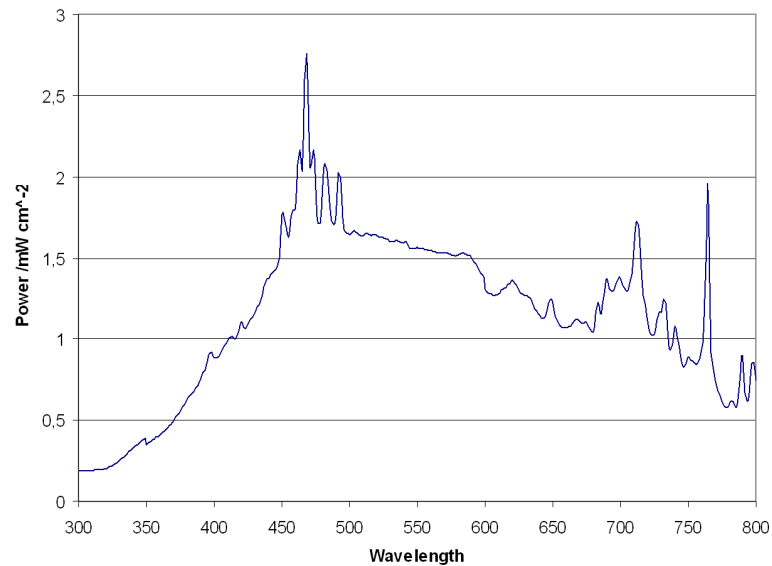


Abbildung 3.3: Spektrum der Xe-Dampfampe.

Zusätzlich ist es so auch möglich, Spektren beliebiger Lichtquellen aufzuzeichnen. Abbildung 3.4 zeigt das Spektrum der LED, die für die Beleuchtungsmessungen unter Ozonangebot verwendet wurde. Die Wellenlänge der maximalen Intensität und die Halbwertsbreite wurden durch Anfitten einer Pseudo-Voigt-Funktion bestimmt. Damit ergibt sich für die Lage des Maximums eine Wellenlänge von 459,6 nm und mit Hilfe der Näherungsformel von Olivero et al. eine Halbwertsbreite von 40,5 nm [105].

Die Bestrahlung der sensitiven Schichten in der Probenkammer des Monochromators wurden unter kontrollierter Atmosphäre durchgeführt. Dazu wurde ein Messblock aus Teflon verwendet, der auch für die übrigen Gasmessungen in dieser Arbeit zur Anwendung kam (siehe Abbildung 3.5). Da der Sensorblock 4 Öffnungen, jeweils 2 auf einer Achse liegend, besitzt, wurde für den Lichtzutritt die Blindkappe gegenüber dem zu messenden Sensor durch ein Glasfenster ersetzt.

Um sicher zu stellen, dass dieses Fenster keinerlei Filtereigenschaft im zu vermessenden Bereich besitzt, wurde es zuvor mit Hilfe eines faseroptischen Spektrometers (SD2000,

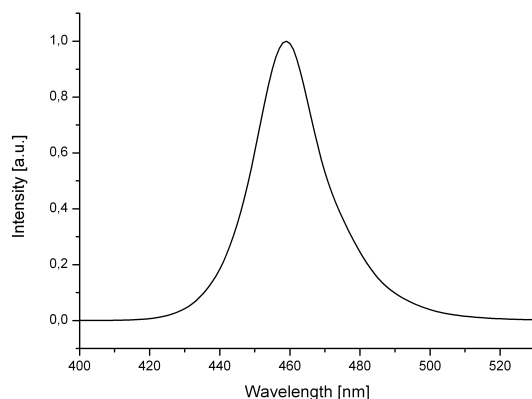


Abbildung 3.4: Spektrum der blauen LED, die für die Ozonmessungen unter Beleuchtung verwendet wurde. Das Maximum der Intensität liegt bei 459,6 nm und die Halbwertsbreite beträgt 40,5 nm.

Ocean Optics) charakterisiert. Diese Messung wurde am Institut für Organische Chemie der Uni Gießen durchgeführt. Als Anregungslichtquelle kam hier ebenfalls eine Xe-Lampe zum Einsatz. Abbildung 3.6 zeigt den Absorptionsgrad des Glasfensters. Es ist zu erkennen, dass dieser bereits bei der für die UV-Messungen verwendeten Wellenlänge von 350 nm minimal ist.

Die Gasatmosphäre bei den Messungen wurde am Monochromator mit Hilfe eines manuellen Steuergeräts in Kombination mit Massenflussreglern der Firma Bronkhorst High-Tech eingestellt. Die übrigen Parameter der Monochromatorapparatur wurden mit Hilfe eines Computerprogramms gesteuert.

3.3.2 Gasmischer

Für die Bereitstellung der Gasgemische kamen unterschiedliche Mischanlagen zum Einsatz. Für die Messungen unter UV-Bestrahlung kamen, wie zuvor beschrieben, Massenflussregler (MFCs) der Firma Bronkhorst High-Tech mit einem dazu passenden Steuermodul zum Einsatz. Die Flüsse wurden in diesem Fall manuell mit Hilfe von Potentiometern am Steuermodul eingestellt. Für die übrigen Messungen wurden MFCs der Firma MKS mit Steuermodul und Steuerrechner verwendet. Ein Teil der Messungen wurde manuell mit Hilfe des Steuermoduls durchgeführt, ein andere Teil mit Hilfe eines LabVIEW Programms. Mit diesem Programm wurde außerdem der Ozongenerator und die LED-Beleuchtung gesteuert. Abbildung 3.7 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus.

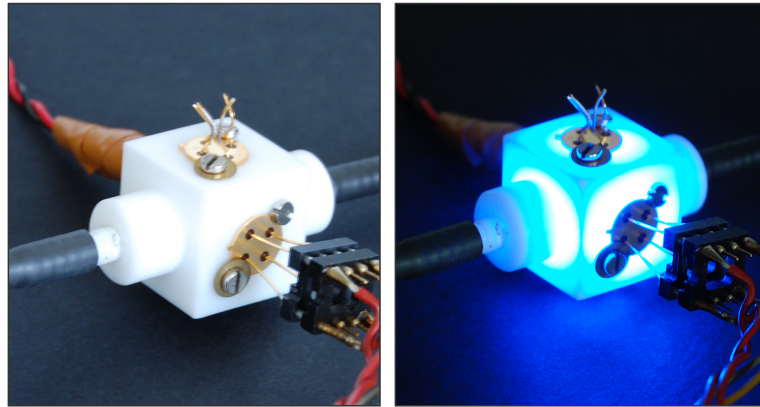


Abbildung 3.5: Bild des verwendeten Sensorblocks aus Teflon mit eingebautem Sensor und blauer LED. Links bei abgeschalteter, rechts bei eingeschalteter LED.

3.3.3 Ozongenerator

Zur Herstellung des Ozons kam ein Generator auf Basis der stillen elektrischen Entladung zum Einsatz. Beim verwendeten Typ findet die Entladung über einer mit Platinelektroden bestückten Aluminiumoxidkeramikplatte statt. Die Elektrodenanordnung befindet sich dabei in einem Gehäuse aus Teflon mit Gasein- und Auslass. Durch die stille Entladung dissoziieren Sauerstoffmoleküle. In dem entstehenden Plasma findet die Ozonbildung statt. Abbildung 3.8 zeigt die Konzentration während eines kurzen Ozonangebots. Der relativ langsame Anstieg ist durch die Länge des Probengasschlauchs vom Sensorblock zum Messgerät bedingt.

3.3.4 Pulsmessbox

Abbildung 3.9 zeigt ein Schaltbild der Elektronik zur messspannungsgepulsten Datenaufnahme.

Die Messspannung, die später über der sensitiven Schicht anliegt, wird mit Hilfe einer Digital-zu-Analog Wandlerkarte (DAC) vorgegeben. Die Spannung wird über einen Spannungsteiler, gebildet durch R_1 und R_2 , aufgeteilt. Dadurch kann die Auflösung des DAC besser genutzt werden. Für die in dieser Arbeit präsentierten Messungen war der Teiler auf 2 eingestellt, d.h. R_1 und R_2 waren gleich. Der Operationsverstärker Opamp1 ist als Spannungsfolger geschaltet, so dass sich die Spannung, die am $+$ -Eingang des Operationsverstärkers anliegt, auch über dem Sensor Sens einstellt. Der Strom durch die sensitive Schicht wird schließlich über den Spannungsabfall am Referenzwiderstand R_{ref} mit Hilfe eines Differenzenverstärkers Diff bestimmt. Dem Differenzenverstärker ist zusätzlich ein weiterer Impedanzwandler nachgeschaltet, der das Signal dann an die Analog-zu-Digital Wandlerkarte (ADC) leitet. Die verschiedenen Kondensatoren im

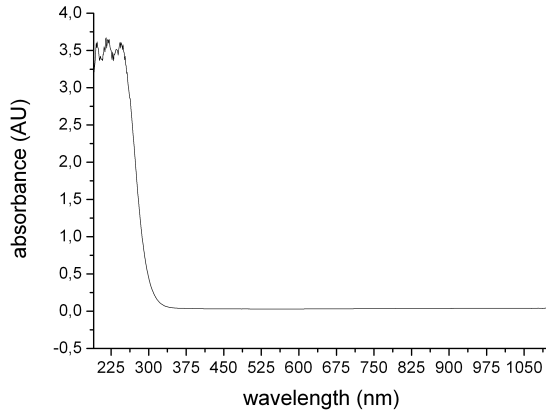


Abbildung 3.6: Transmissionsmessung des im Sensorblock verwendeten Glasfensters.

Schaltbild dienen der Kompensation von Störimpulse bzw. Lastschwankungen. Wie man aus der Schaltung leicht ablesen kann, ist der Widerstand der sensitiven Schicht R_{Sens} :

$$R_{Sens} = \frac{U_{In}}{U_{Out} \cdot R_{Ref}} \quad (3.1)$$

3.3.5 Logarithmierer

Da die Widerstandsänderungen der in dieser Arbeit betrachteten Sensoren sehr hoch sind, im speziellen bei Reaktion auf Ozon, wurde unter anderem eine Verstärkerschaltung auf Basis eines Logarithmierverstärkers (log2112, Texas Instruments) verwendet. Das Ausgangssignal dieses Verstärkers ist der Logarithmus des Quotienten zweier Ströme. In diesem Fall sind das der Strom durch die sensitive Schicht und der Strom durch einen Referenzwiderstand. Die Ausgangsspannung des Verstärkers ist:

$$U_{log} = 0,5 \cdot \log \frac{I_{sens}}{I_{ref}} \quad (3.2)$$

Der Verstärker kann Ströme zwischen 100 pA und 3,5 mA verarbeiten, was die Bestimmung von Widerständen über 7,5 Dekaden ermöglicht. Abbildung 3.10 zeigt ein Schaltschema des verwendeten Aufbaus für zwei Messkanäle.

Zum Schutz des Verstärkers wurde eine Schaltung, bestehend aus zwei Transistoren je Kanal, integriert, die den Eingangsstrom für den Verstärker begrenzt. Für die Messspannung wird wieder, wie beim zuvor beschriebenen Pulsessaufbau, ein als Spannungsfolger geschalteter Operationsverstärker verwendet.

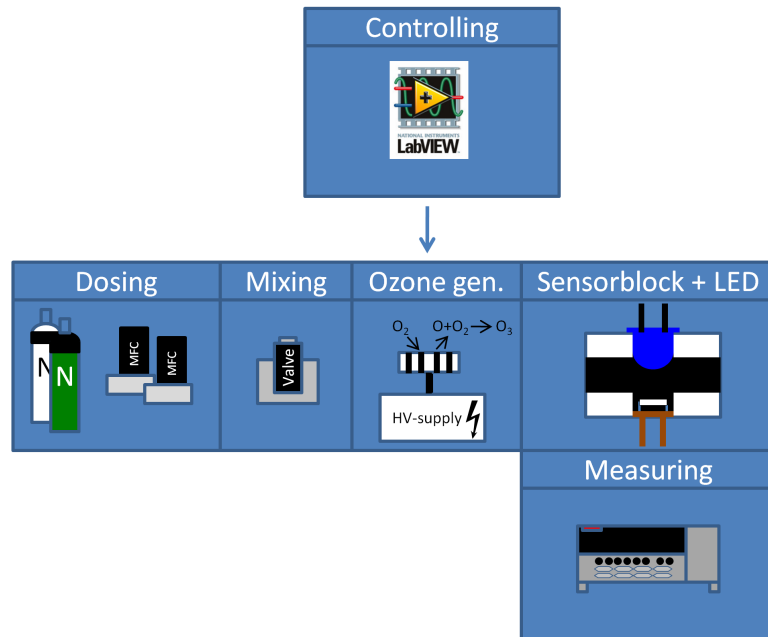


Abbildung 3.7: Schemadarstellung der Gasmischanlage, die für die Ozonmessungen verwendet wurde.

Nachteil dieser Schaltung ist, dass man nur mit dauerhaft anliegender Messspannung messen kann, da ansonsten der Eingangsstrom I_{sens} für den Logarithmierverstärker 0 ist und der Verstärker dadurch übersteuert (siehe Gleichung 3.2) und in Folge überhitzt. Der Widerstand der sensitiven Schicht berechnet sich für die dargestellte Schaltung wie folgt:

$$R_{sens} = \frac{R_{ref}}{10^{U_{log}/0,5}} \quad (3.3)$$

3.3.6 Elektrometer

Für die Elektromettermessungen wurde ein Keithley 6517A Elektrometervverstärker verwendet. Das Gerät wurde mit Hilfe einer LabVIEW Software über GPIB gesteuert. Die Schichtwiderstände wurden gepulst gemessen. Dafür wurde die Spannungsquelle des Elektrometers so programmiert, dass sie einmal in der Sekunde für 100 ms einen Spannungspuls von 0,5 V ausgibt. Während dieser Zeit wurde der Widerstand im normalen Widerstandsmodus des Geräts gemessen. Für den Rest der Zeit lag über der Schicht kein Potential an.

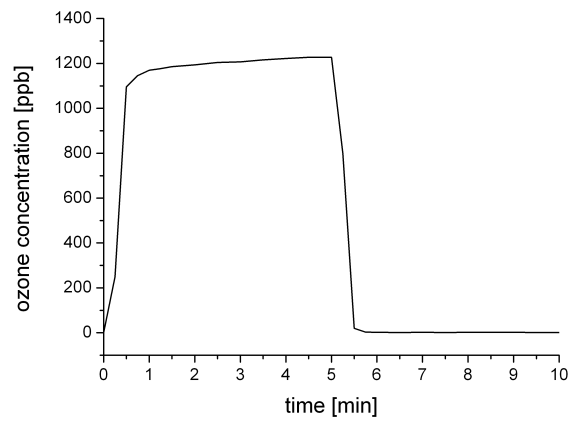


Abbildung 3.8: Ozonkonzentration gemessen mit Thermo 49C.

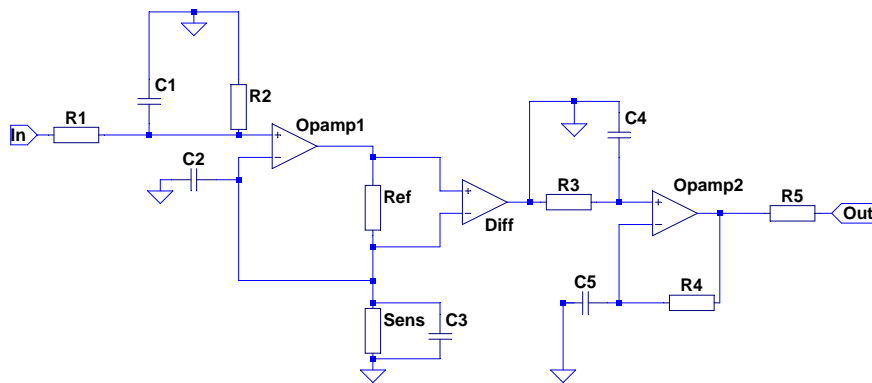


Abbildung 3.9: Schemadarstellung der Pulsmessbox



4 Ergebnisse

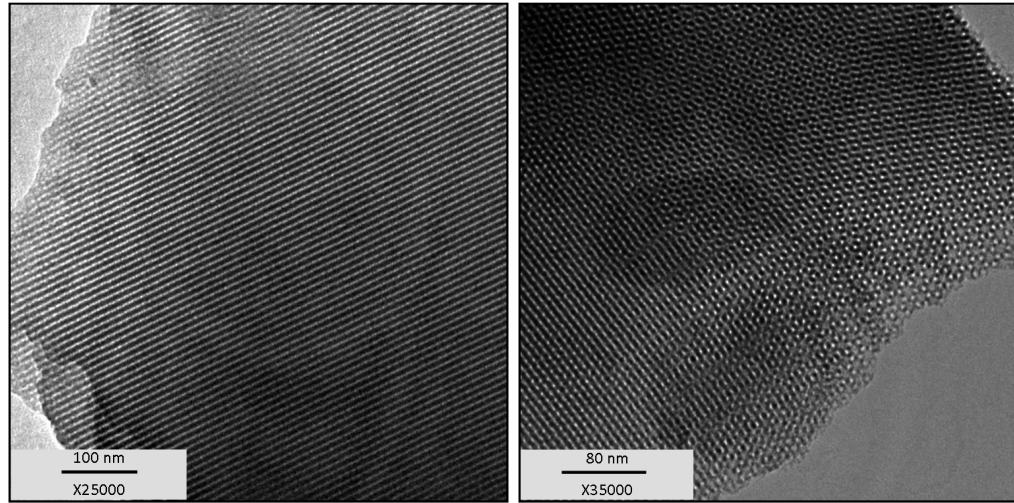


Abbildung 4.1: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Probe SBA-15 senkrecht zur Porenachse (links) und der Probe KIT-6 (rechts).

4.1 Synthesen

4.1.1 Mesoporöse Silika

Im Folgenden werden kurz die Ergebnisse der Analysen der verwendeten mesoporösen Silikatemplate zusammengefasst. Eine detailliertere Darstellung findet sich in der Dissertation von Waitz [1].

Abbildung 4.1 zeigt die transmissionselektronenmikroskopischen Bilder (TEM) eines SBA-15 Silikas mit hexagonaler Porenordnung und eines KIT-6 Silikas mit kubischer Porenordnung. Die langreichweitige periodische Porenordnung ist gut zu erkennen.

Die nachfolgende Tabelle 4.1 fasst die Ergebnisse der Pulver-Röntgendiffraktometrie und der N_2 -Physisorptionsmessungen zusammen. Die Porenradien wurden mit Hilfe einer NLDT-basierten Methode bestimmt.

Probe	d_{100}/d_{211} [nm]	Porenweite D_h [nm]	Wandstärke a [nm]	spez. Oberfläche A_{BET} [$m^2 \cdot g^{-1}$]	Porenvolumen [$cm^3 \cdot g^{-1}$]
SBA-15	10,0	10,1	1,5	529	1,0
KIT-6	9,3	10	1,4	534	1,5

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der strukturellen Parameter der verwendeten SBA-15- und KIT-6-Silikas.

4.1.2 Mesoporöses Indiumoxid mit SBA-15- und KIT-6-Templat

Abbildung 4.2 zeigt Pulver-Röntgendiffraktogramme (XRD) im Kleinwinkelbereich von einer hexagonalen mesoporösen und einer kubischen Indiumoxid-Probe. Es sind jeweils die für die entsprechende Struktur typischen Reflexe zu erkennen. Die gute Ausprägung der (110) und (200) Reflexe im Falle der aus dem SBA-15 abgeformten Probe ($\text{M-In}_2\text{O}_3\text{-SBA15}$) lässt auf eine langreichweitige Ordnung schließen. Der d_{100} -Wert des In_2O_3 stimmt gut mit dem des Silika-Templats überein (siehe Tabelle 4.2). Das Vorhandensein der (220), (420) und (332) Reflexe im Falle des aus dem kubischen Silika abgeformten Indiumoxids ($\text{M-In}_2\text{O}_3\text{-KIT6}$) ist ein Indiz für die langreichweitige Ordnung. Der d_{211} -Wert des In_2O_3 stimmt wie bei der zuvor beschriebenen Probe gut mit dem des Silika-Templats überein (siehe Tabelle 4.2).

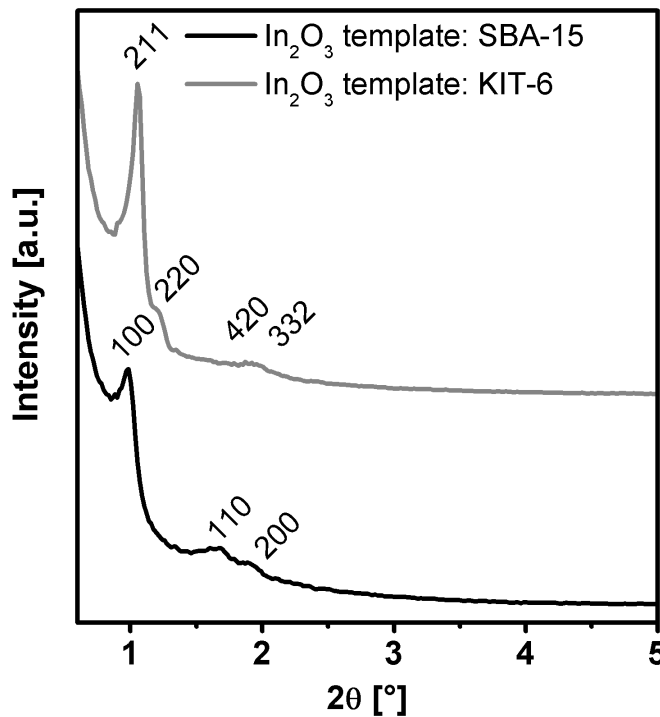


Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramme im Kleinwinkelbereich der Probe $\text{M-In}_2\text{O}_3\text{-SBA15}$ und $\text{M-In}_2\text{O}_3\text{-KIT6}$.

Abbildung 4.3 zeigt die transmissionselektronenmikroskopischen Bilder (TEM) der aus dem SBA-15 und dem KIT-6 abgeformten Indiumoxide. Das aus dem SBA-15 abgeformte Indiumoxid wurde senkrecht zur Porenachse aufgenommen. Die Bilder bestätigen die Reichweite der periodischen Porenanordnung.

Die Lage und Intensität der Reflexe im Weitwinkelbereich beider Proben (hier

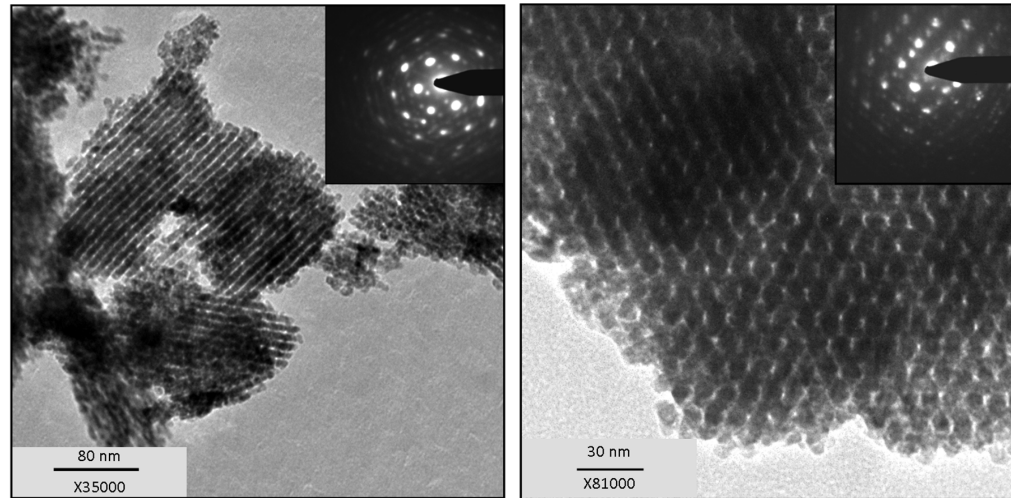


Abbildung 4.3: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben M-In₂O₃-SBA15 (senkrecht zur Porenachse) und M-In₂O₃-KIT6. Die Insets zeigen jeweils die selektive Elektronenbeugung.

nicht gezeigt) bestätigt das Vorhandensein der kristallinen Bixbyit-Modifikation des Indiumoxids. Die Größe der kristallinen Domänen beträgt nach Abschätzung nach der Scherrer-Methode für das aus dem SBA-15-Silika abgeformte Indiumoxid 43 nm und für das aus dem KIT-6-Silika abgeformte 35 nm. Die Kristallinität beider Materialien wurde außerdem mit Hilfe von lokaler Elektronenbeugung im TEM bestätigt. Die Insets in Abbildung 4.3 zeigen ausgeprägte Punktmuster, eine Bestätigung für große kristalline Domänen innerhalb des Aufnahmebereichs.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ergibt, dass das Silika-Templat nicht vollständig entfernt wurde. Das durchschnittliche (In/Si)-Verhältnis beträgt 95 zu 5 für das aus dem SBA-15 und 98 zu 2 für das aus dem KIT-6 abgeformte Material.

Die mit Hilfe einer NLDFT-basierten Methode ermittelten Porenradienverteilungen (nicht gezeigt) der verschiedenen Indiumoxidstrukturen ergeben für den durchschnittlichen Porenradius der aus dem SBA-15-Silika abgeformten Probe 5,6 nm und eine Wandstärke von 5,5 nm. Für die aus dem kubischen KIT-6-Silika abgeformte Probe beträgt der durchschnittliche Porenradius 5,4 nm und die Wandstärke 5,9 nm.

Nachfolgende Tabelle 4.2 fasst die strukturellen Daten der mesoporösen Indiumoxide zusammen. Außerdem sind zum Vergleich die Daten der Silika-Matrices dargestellt.

Im Rahmen der Untersuchungen zum Wachstum des Indiumoxids in der Templatstruktur wurden außerdem die Partikelformen und Partikelgrößen nach den verschiedenen Imprägnierungsschritten untersucht. Bemerkenswert ist hierbei, dass

Probe	d_{100}/d_{211} [nm]	Porenweite D_h [nm]	Wandstärke a [nm]	spez. Oberfläche A_{BET} [$m^2 \cdot g^{-1}$]	Porenvolumen [$cm^3 \cdot g^{-1}$]
SBA-15	9,4	10,1	0,8	438	1,10
M-In ₂ O ₃	9,6	5,6	5,5	73	0,26
KIT-6	9,3	10,5	0,9	515	1,50
M-In ₂ O ₃	9,2	5,4	5,9	67	0,21

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der strukturellen Parameter der mesoporösen Indiumoxide und der dazugehörigen Templatmatrices.

obwohl die Templatpartikel keine regelmäßige Form aufweisen die abgeformten Partikel im Fall der KIT-6 Abformung kugelförmig und bei der SBA-15 Abformung ellipsoid sind. Abbildung 4.4 zeigt exemplarisch REM-Aufnahmen von der KIT-6 Templatstruktur und den abgeformten Indiumoxidpartikeln nach den 3 Imprägnierungsschritten.

Details zu diesen Untersuchungen finden sich ebenfalls in der Dissertation von Herrn Waitz [1]. Interessant für die späteren Überlegungen hier sind vor allem die ermittelten Partikelgrößen nach den Imprägnierungen, da diese deutlich über den Werten des unstrukturierten Vergleichsmaterials liegen und dies starken Einfluss auf die Schichtmorphologie hat. Die Partikelgrößenverteilung der Proben wurde jeweils durch Ausmessen von 200 Partikeln ermittelt. Nach der ersten Imprägnierung ist die durchschnittliche Größe im Falle der aus KIT-6 abgeformten Proben 217 ± 60 nm, nach der zweiten 317 ± 130 nm und nach der dritten und letzten 363 ± 111 nm. Die elongierten ellipsoiden Partikel der SBA-15 Abformung besitzen nach der dritten Imprägnierung ein Aspektverhältnis von 1 : 1,25 mit einer Länge von 218 ± 90 nm und einer Breite von 170 ± 64 nm.

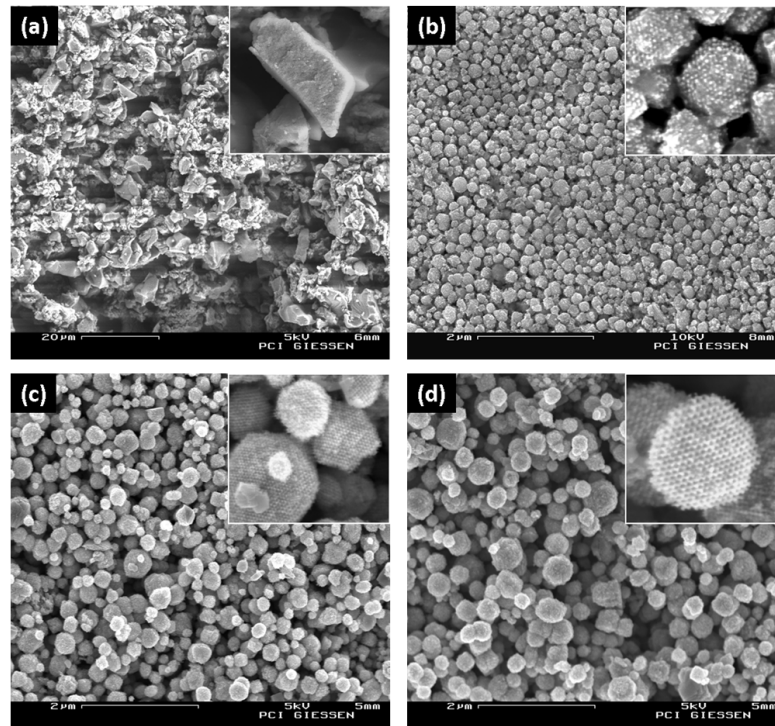


Abbildung 4.4: Repräsentative REM-Aufnahmen von KIT-6-Silica (a) und daraus abgeformtem mesoporösen In_2O_3 nach einem (b), zwei (c) und drei (d) Imprägnierungsschritten. Die Insets zeigen jeweils Detailansichten eines einzelnen Partikels.

4.2 Einfluss des Sauerstoff-Partialdrucks

Es wurde die Reaktion bezüglich elektronischem Widerstand sowohl von unstrukturiertem als auch von mesoporösem (mit Hilfe von SBA-15-Silika templatisiert, M-In₂O₃-SBA15) Indiumoxid auf Sauerstoff-Partialdrucksprünge bei Raumtemperatur und bei 250 °C untersucht. Der Partialdruck wurde dabei von 200 mbar (synth. Luft) auf 100 mbar (Gemisch aus 50 % synth. Luft und 50 % Stickstoff) zyklisch variiert und jeweils 30 Minuten bzw. in den späteren Zyklen 60 Minuten gehalten.

4.2.1 Messungen bei Raumtemperatur ohne Beleuchtung

Die Raumtemperaturdaten wurden mit Hilfe eines Medianfilters bearbeitet, um kurze Signalspitzen, die durch die verwendete Signalauslesung entstanden sind, zu glätten. Die Fenstergröße für den Median beträgt 10 Werte. Der Vorteil eines Medianfilters im Vergleich z.B. zum gleitenden Mittel ist die Robustheit gegenüber extremen Signalspitzen.

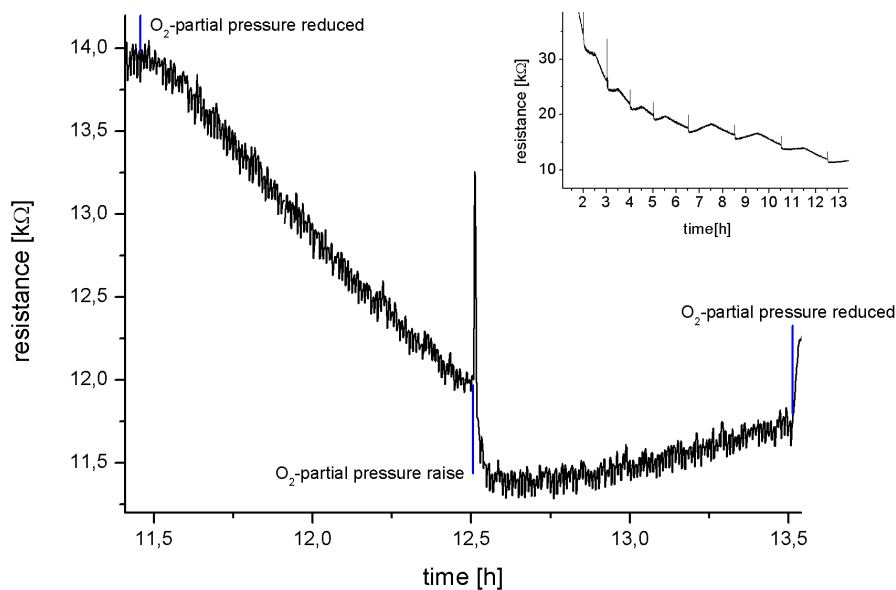


Abbildung 4.5: Reaktion auf O₂-Partialdruckänderungen des unstrukturierten Indiumoxids bei Raumtemperatur.

Abbildung 4.5 zeigt das Ergebnis für die Messung mit unstrukturiertem Material. Dargestellt ist ein Zyklus, das Inset zeigt den gesamten Messverlauf. Im Inset ist zu erkennen, dass der Messung des unstrukturierten Materials bis zum Ende ein starker Einlaufeffekt überlagert ist (Zeitkonstante in der Größenordnung von zwei bis

drei Tagen). Dieser ist auch dem dargestellten Ausschnitt überlagert und somit bei den folgenden Überlegungen zu berücksichtigen. Die Messung zeigt, dass bei einer Herabsetzung des O_2 -Partialdrucks zusätzlich zum Einlaufen ein langsames Abfallen des Widerstands einsetzt. Eine Zeitkonstante konnte hier auf Grund der zu kurzen Messdauer im Vergleich zu der Zeitkonstanten des Einlaufens nicht ermittelt werden. Bei der Erhöhung des Partialdrucks tritt ein schneller, starker Anstieg des Widerstands auf (von ca. $12\text{ k}\Omega$ auf $13,2\text{ k}\Omega$ innerhalb von ca. 10 Sekunden). Darauf folgt unmittelbar ein Abfall des Widerstands auf $11,4\text{ k}\Omega$. Das Ergebnis eines exponentiellen Fits ergibt eine Zeitkonstante von 18 Sekunden. Es ist jedoch zu beachten, dass es sich hier um eine Überlagerung von mindestens zwei Prozessen handelt. Deshalb ist dieser Wert nur als ein Anhaltspunkt für die zeitliche Dimension zu sehen. Danach ist ein langsamer Anstieg des Sensorsignals zu beobachten. Auch hier ist wieder die Messdauer zu kurz im Vergleich zur Geschwindigkeit des Effekts. Betrachtet man die letzten Zyklen der Messung und vernachlässigt das Einlaufverhalten, scheinen die Zyklen bis auf den schnellen Anstieg mit darauf folgendem Abfall bei Erhöhung des Partialdrucks symmetrisch zu sein.

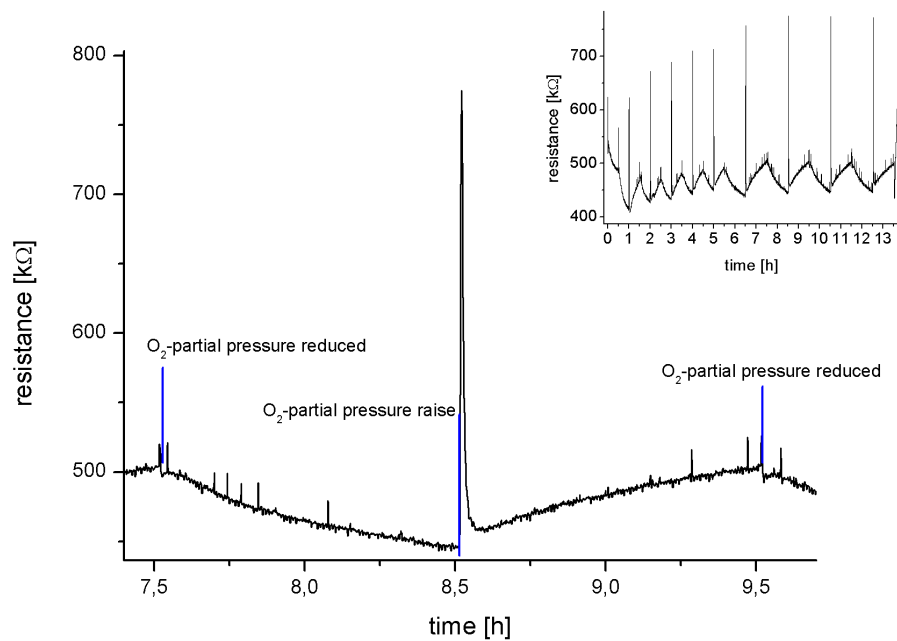


Abbildung 4.6: Reaktion auf O_2 -Partialdruckänderungen des mesoporös strukturierten Indiumoxids bei Raumtemperatur.

Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis für die Messung mit mesoporösem Indiumoxid. Wieder zeigt die Darstellung einen einzelnen Zyklus und das Inset den kompletten Verlauf der Messung. Im Unterschied zum unstrukturierten Material ist der Einlauffeffekt über die gesamte Messung gering, bzw. schnell abgeschlossen (nach zwei Stunden).

Die Messung zeigt nach einer Herabsetzung des Sauerstoff-Partialdrucks ein Abfallen des Widerstands von $500\text{ k}\Omega$ auf $445\text{ k}\Omega$. Es wurde durch Anfiten einer exponentiellen Funktion eine Zeitkonstante von 30 Stunden ermittelt.

Bei der folgenden Erhöhung des Partialdrucks tritt ein schneller, starker Anstieg des Widerstandes auf (von $445\text{ k}\Omega$ auf $775\text{ k}\Omega$ innerhalb von 20 Sekunden). Darauf folgt unmittelbar ein Abfall auf $455\text{ k}\Omega$ mit einer Zeitkonstanten von 24 Sekunden. Es ist auch hier wieder zu beachten, dass es sich um eine Überlagerung von mindestens zwei Prozessen handelt. Deshalb ist dieser Wert nur als ein Anhaltspunkt für die zeitliche Dimension zu sehen. Danach ist ein langsamer Anstieg des Widerstandes zu beobachten (Zeitkonstante ca. 55 Stunden). Die Zyklen sind symmetrisch, d.h. Start und Endwert sind gleich.

4.2.2 Messungen bei Raumtemperatur mit Beleuchtung (LED, 460 nm)

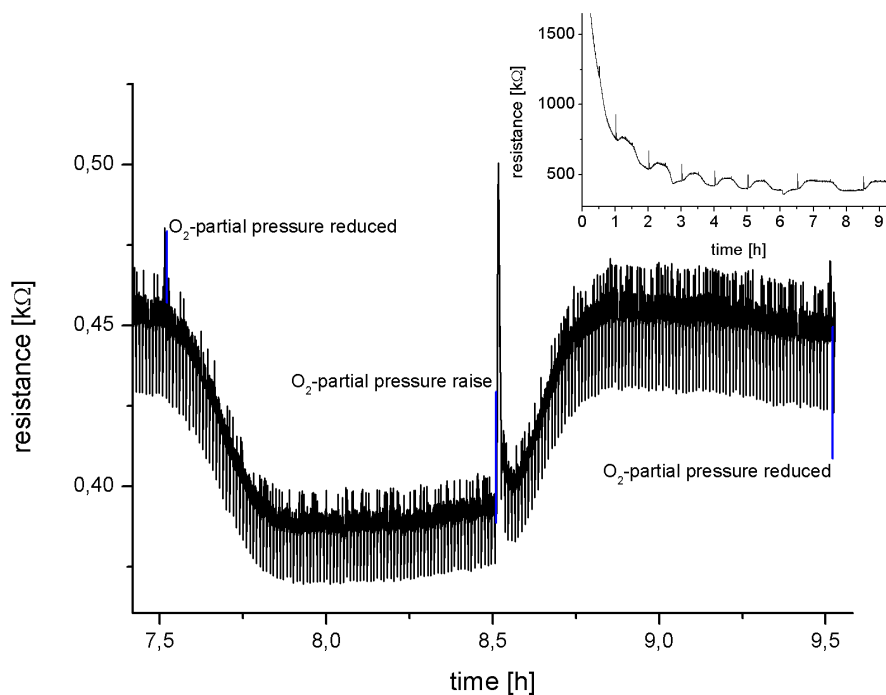


Abbildung 4.7: Reaktion auf O₂-Partialdruckänderungen des mesoporös strukturierten Indiumoxids bei Raumtemperatur und unter Beleuchtung.

Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis einer Messung mit mesoporösem Indiumoxid unter Beleuchtung mit Hilfe einer blauen LED bei Raumtemperatur. Die Darstellung zeigt einen einzelnen Zyklus, das Inset den kompletten Messverlauf. Auch hier ist der Einlaufeffekt gering (Zeitkonstante ca. 45 Minuten) im Vergleich zum unporösen

Material. Die Messung zeigt nach Herabsetzen des Sauerstoff-Partialdrucks ein Abfallen des Widerstands von $450\ \Omega$ auf $390\ \Omega$ (Zeitkonstante 5 Minuten).

Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks zeigt wieder die gleiche Reaktion wie im unbeleuchteten Fall. Es kommt zu einem schnellen, starken Anstieg des Widerstandes von $390\ \Omega$ auf $490\ \Omega$ innerhalb von 20 Sekunden. Darauf folgt unmittelbar ein Abfall auf ca. $400\ \Omega$ mit einer Zeitkonstanten von 15 Sekunden. Es ist auch hier wieder zu beachten, dass es sich um eine Überlagerung von mindestens zwei Prozessen handelt. Anschließend ist ein Anstieg des Widerstands auf $450\ \Omega$ zu beobachten (Zeitkonstante 5,5 Minuten). Sowohl bei Absenkung als auch Erhöhung des Partialdrucks treten die Einlaufeffekte mit leichter Verzögerung auf.

4.2.3 Messungen bei $150\ ^\circ\text{C}$ Betriebstemperatur

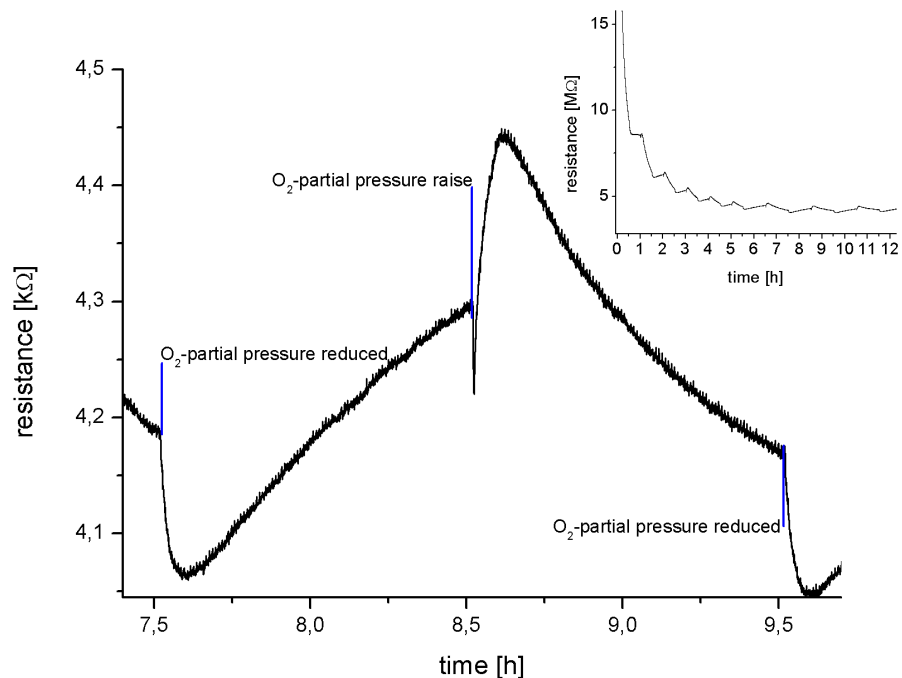


Abbildung 4.8: Reaktion auf O_2 -Partialdruckänderungen des mesoporös strukturierten Indiumoxids bei $150\ ^\circ\text{C}$ Betriebstemperatur.

Abbildung 4.8 zeigt das Ergebnis einer Messung mit mesoporösem Indiumoxid bei einer Temperatur von $150\ ^\circ\text{C}$. Die Darstellung zeigt einen Messzyklus. Das Inset zeigt den gesamten Messverlauf. Hier ist wieder ein der eigentlichen Messung überlagerter Einlaufeffekt zu erkennen (Zeitkonstante 35 Minuten). Die Messung zeigt nach Absenkung des Sauerstoff-Partialdrucks eine Widerstandsabsenkung von $4,19\ \text{k}\Omega$ auf

4,97 k Ω (Zeitkonstante 1 Minute). Gefolgt wird diese Absenkung von einem langsameren Anstieg auf 4,3 k Ω innerhalb 50 Minuten.

Erhöhung des Partialdrucks führt zu einer sehr schnellen Absenkung des Widerstands auf 4,22 k Ω innerhalb von 10 Sekunden. Darauf folgt unmittelbar ein Anstieg auf 4,44 k Ω mit Zeitkonstanten von 3 Minuten. Es ist hierbei zu beachten, dass es sich um eine Überlagerung von mindestens zwei Prozessen handelt. Gefolgt wird dieser Anstieg von einem Abfall des Widerstands auf 4,17 k Ω innerhalb von 50 Minuten.

4.2.4 Messungen bei 250 °C Betriebstemperatur

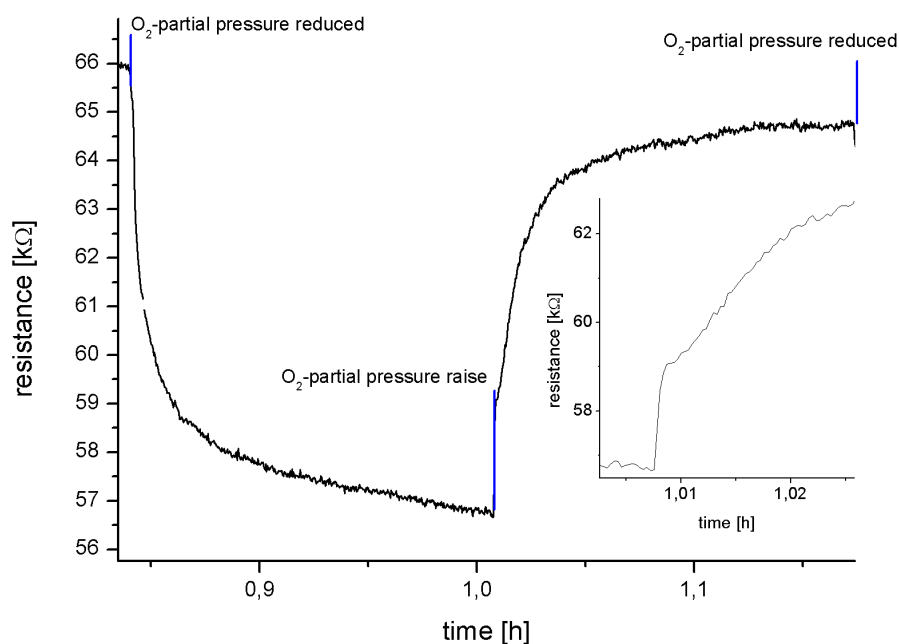


Abbildung 4.9: Reaktion auf O₂-Partialdruckänderungen des unstrukturierten Indiumoxids bei 250 °C Betriebstemperatur

Abbildung 4.9 zeigt das Ergebnis der Messung mit unstrukturiertem Material bei einer Temperatur von 250 °C. Die Darstellung zeigt einen Messzyklus. Auf die Darstellung des kompletten Messverlaufs wurde verzichtet, da bei dieser Temperatur kein Einlaufeffekt zu erkennen ist. Das Inset zeigt eine Detailansicht des Anstiegsbereichs nach Partialdruckerhöhung.

Eine Verringerung des Partialdrucks führt zu einem Abfall des Widerstands. Analog zu den Messungen mit Ozon (siehe Abschnitt 4.4) wurde ein exponentieller Fit mit einer und mit zwei Zeitkonstanten durchgeführt. Es zeigte sich, dass erst die Annahme von zwei Prozessen zu einem befriedigenden Ergebnis führt. Die beiden Zeitkonstanten

sind 205 Sekunden und 18 Sekunden. Eine Erhöhung des Partialdrucks führt, wie auch zuvor bei den Raumtemperaturmessungen, wiederum zu einem sehr raschen Anstieg des Widerstands (von 56 k Ω auf 59 k Ω innerhalb von weniger als 5 Sekunden). Gefolgt wird dieser Prozess jedoch nicht wie zuvor von einem Abfall des Widerstands, sondern von einem etwas langsameren Anstieg um weniger als 1 k Ω innerhalb von 5 Sekunden und einem im Vergleich noch langsameren Anstieg auf 65 k Ω (Zeitkonstante 45 Sekunden).

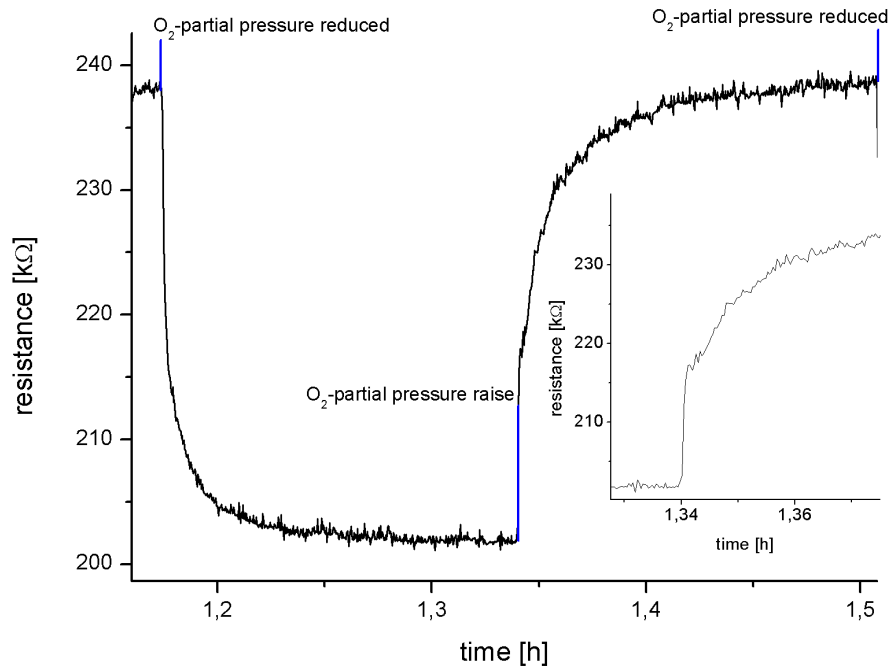


Abbildung 4.10: Reaktion auf O₂-Partialdruckänderungen des mesoporös strukturierten Indiumoxids bei 250 °C Betriebstemperatur.

Abbildung 4.10 zeigt das Ergebnis der Messung mit mesoporösem Material bei einer Temperatur von 250 °C. Die Darstellung zeigt einen Messzyklus. Auf die Darstellung des kompletten Messverlaufs wurde verzichtet, da bei dieser Temperatur kein Einlaufeffekt zu erkennen ist. Das Inset zeigt eine Detailansicht des Bereichs des Anstiegs nach Partialdruckerhöhung.

Eine Verringerung des Partialdrucks führt zu einem Abfall des Widerstands. Die Zeitkonstanten, die, wie zuvor beschrieben, bestimmt wurden, betragen 60 Sekunden und 5 Sekunden. Eine Erhöhung des Partialdrucks führt, wie auch zuvor bei den Raumtemperaturmessungen gesehen, wiederum zu einem sehr raschen Anstieg des Widerstands (von 200 k Ω auf 210 k Ω innerhalb von weniger als 5 Sekunden). Gefolgt wird dieser Prozess jedoch nicht wie zuvor von einem Abfall des Widerstands, sondern von einem etwas langsameren Anstieg um weniger als 1 k Ω innerhalb von 5 Sekunden und

einem im Vergleich noch langsameren Anstieg auf $240\text{ k}\Omega$ (Zeitkonstante 45 Sekunden).

4.3 Einfluss von Bestrahlung mit UV-Licht

Für die folgenden Messungen wurde ein Sensor mit mesoporösem Material mit kubischer Symmetrie (M-In₂O₃-KIT6) und ein Sensor mit unporösem Material verwendet. Um das Verhalten der Sensoren auf Bestrahlung durch Licht mit einer Energie oberhalb der Bandkante zu untersuchen, wurden Messungen an einer Quecksilber(Hg)-Hochdrucklampe durchgeführt. Mit Hilfe eines Gittermonochromators wurde eine Wellenlänge von 350 nm (dies entspricht einer Anregungsenergie von 3,5 eV) ausgewählt. Diese Wellenlänge liegt deutlich über der Wellenlänge, die für die Erzeugung von Ozon mit Hilfe von Photodissoziation benötigt wird (242 nm), so dass Abweichungen der Ozonkonzentration vom Soll-Wert in Folge der Bestrahlung ausgeschlossen werden können. Beide Sensoren wurden sowohl in synthetischer Luft als auch in Stickstoff beleuchtet und hinsichtlich des Relaxationsverhaltens beobachtet. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt. Der Sensorwiderstand wurde mit Hilfe eines Pulsmessverfahrens, wie im Abschnitt „Experimentelles“ erläutert, ausgelesen.

4.3.1 Messungen in synthetischer Luft, mesoporöses Material

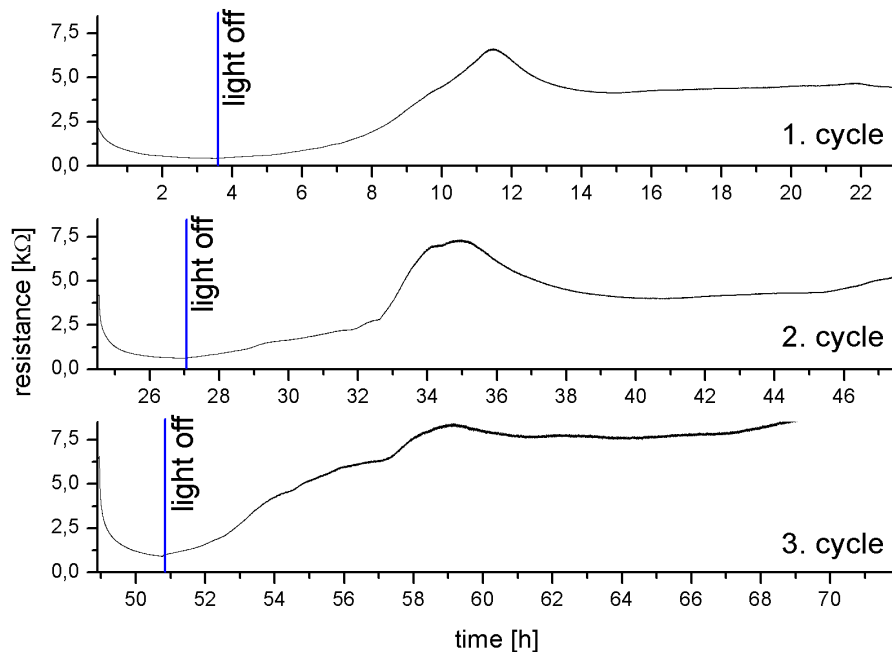


Abbildung 4.11: Regenerierung des Grundwiderstands des Sensors M-In₂O₃-KIT6, basierend auf mesoporös strukturiertem Material, nach sukzessiver UV-Bestrahlung in synthetischer Luft bei Raumtemperatur.

Abbildung 4.11 zeigt 3 Bestrahlungs- und Relaxationszyklen. Die Messungen wurden direkt hintereinander durchgeführt, deshalb beginnt Zyklus zwei bei ca. 25 Stunden. Jeweils zu Beginn eines Zykluses wurde der Sensor, wie zuvor beschrieben, beleuchtet. Die Beleuchtungszeiten betrugen 213, 153 und 110 Minuten. Die Widerstände nach Beleuchtung waren 440, 631 und 912 Ohm. Nach Abschalten des Lichtes dauerte es zwischen 400 und 500 Minuten, bis der Sensor wieder den Ausgangswiderstand erreicht hatte.

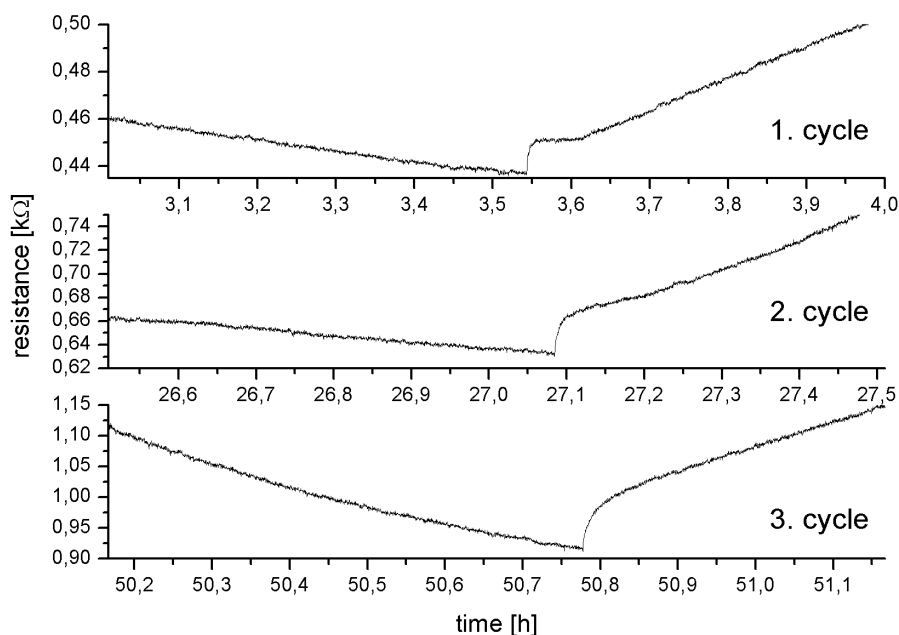


Abbildung 4.12: Detailplots der Reaktion auf das Abschalten des UV-Lichts für Zyklus 1, 2 und 3; gemessen in synthetischer Luft bei Raumtemperatur; Sensor M-In₂O₃-KIT6, basierend auf mesoporös strukturiertem Material.

Abbildung 4.12 zeigt Detailansichten der Sensorreaktion beim Abschalten der UV-Lampe. Es findet eine unmittelbare Reaktion auf das Abschalten in Abhängigkeit der Beleuchtungsdauer statt. Tabelle 4.3 gibt eine Übersicht über die Werte. Im ersten Zyklus ist ein weiterer Prozess zu beobachten, bevor der Widerstand anzusteigen beginnt. Bei den beiden folgenden Zyklen ist dieser Prozess nicht mehr zu erkennen.

4.3.2 Messungen in Stickstoff, mesoporöses Material

Abbildung 4.13 zeigt vier Bestrahlungs- und Relaxationszyklen. Die Messungen wurden ebenfalls in direkter Folge durchgeführt. Jeweils zu Beginn eines Zyklus wurde der Sensor beleuchtet. Die Beleuchtungszeiten waren 66, 247, 307 und 318 Minuten. Die

Beleuchtungsdauer	Widerstandsstufe
213	15 Ω
153	30 Ω
110	70 Ω

Tabelle 4.3: Sprung im Widerstand bei Abschalten der Beleuchtung nach unterschiedlichen Beleuchtungsdauern.

Widerstände nach der Beleuchtung betrugen 4,47 k Ω , 129 Ω , 106 Ω und 116 Ω . Nach Abschalten des Lichtes sind immer länger andauernde Perioden bis zur Regenerierung des ursprünglichen Widerstands zu beobachten. Im ersten Zyklus beginnt sich der Sensor nach der kurzen Bestrahlung unmittelbar zu regenerieren. Nach dem zweiten Zyklus beginnt der Regenerierungsprozess nach ca. 20 Stunden. Beim dritten und vierten Zyklus ist das starke Einsetzen des Regenerierungsprozesses während der Messdauer nicht zu beobachten.

Abbildung 4.14 zeigt die Reaktion des Sensors beim Abschalten der UV-Lampe. Im Vergleich zur vorherigen Messung in synthetischer Luft ist die unmittelbare Reaktion auf das Abschalten des Lichtes gering.

4.3.3 Messungen in synthetischer Luft, unstrukturiertes Material

Abbildung 4.15 zeigt das Ergebnis einer Widerstandsmessung eines Bestrahlungs- und Relaxationszyklus einer unporösen Probe in synthetischer Luft bei Raumtemperatur. Die Beleuchtungsdauer betrug ungefähr 5 Stunden. Es wurden zwei Prozesse durch Anfitten mit den Zeitkonstanten von ca. 1 Stunde und 15 Minuten ermittelt. Der Widerstand nach der Beleuchtung war 1,76 k Ω . Nach Abschalten der Beleuchtung regeneriert der Widerstand sich wieder auf einen Wert von 2,4 k Ω , liegt also deutlich unterhalb des Startwerts von ungefähr 5 k Ω . Der Anstieg kann wieder mit einer Kombination aus zwei exponentiellen Anstiegen gefittet werden. Die Zeitkonstanten betragen 15 Minuten und 3,25 Stunden.

4.3.4 Messungen in Stickstoff, unstrukturiertes Material

Abbildung 4.16 zeigt das Ergebnis einer Widerstandsmessung eines Bestrahlungs- und Relaxationszyklus einer unporösen Probe in Stickstoff bei Raumtemperatur. Die Beleuchtungsdauer betrug in diesem Fall 10 Stunden, es ist jedoch kein Einlaufen auf einen stabilen Wert zu beobachten. Anfitten ergab zwei Prozesse mit Zeitkonstanten von ca. 1,25 Stunden und 12 Stunden. Der Widerstand nach der Beleuchtung betrug 370 Ω . Nach Abschalten der Beleuchtung regeneriert der Widerstand sich wieder auf 420 Ω , liegt also ebenfalls wieder deutlich unterhalb des Startwerts vor der Beleuchtung von 600 Ω . Der Anstieg wurde ebenfalls mit 2 Zeitkonstanten gefittet. Diese ergaben sich zu

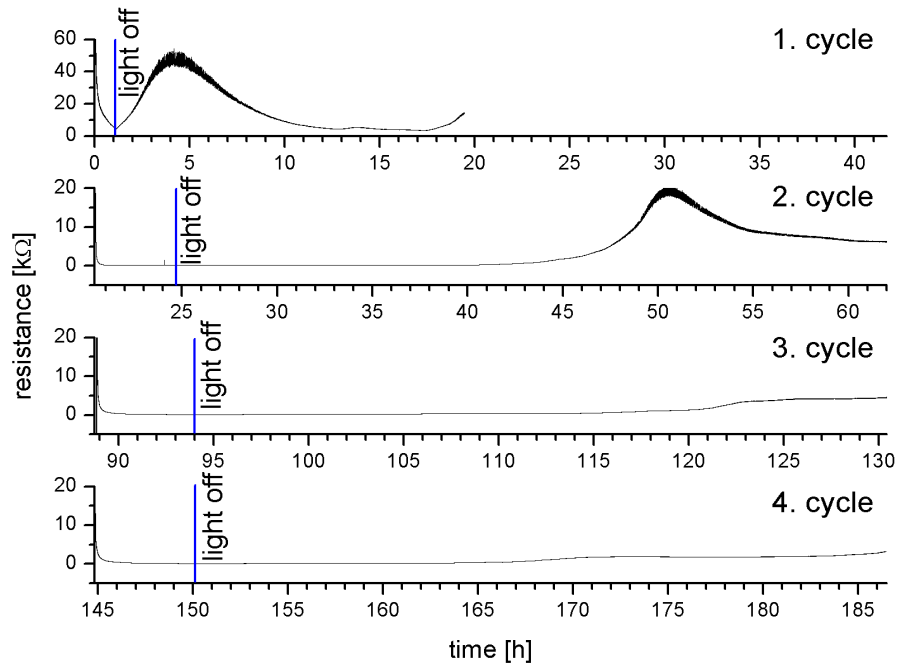


Abbildung 4.13: Regenerierung des Grundwiderstands des Sensors M-In₂O₃-KIT6, basierend auf mesoporös strukturiertem Material, nach sukzessiver UV-Bestrahlung in N₂ bei Raumtemperatur.

ungefähr 11 Stunden und 1,25 Stunden.

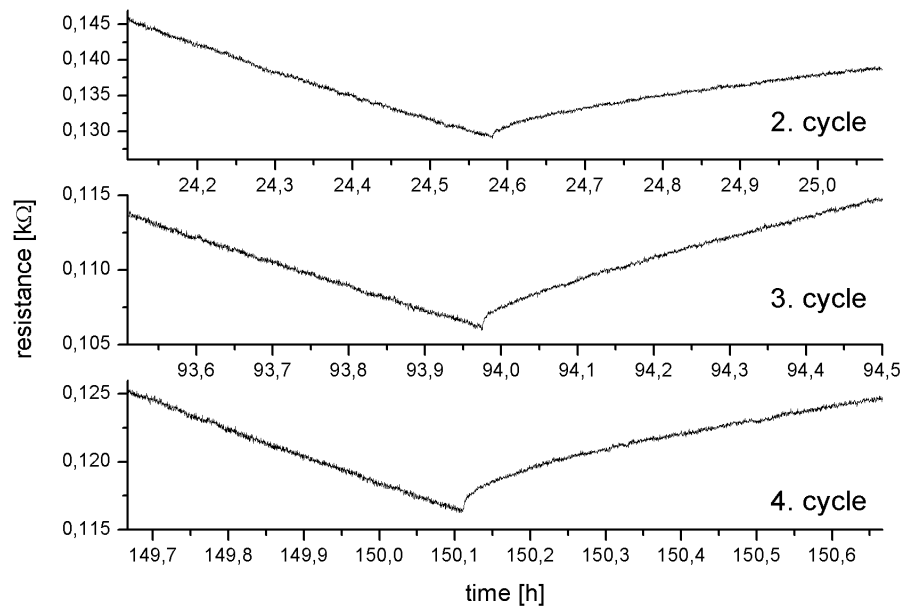


Abbildung 4.14: Detailplots der Reaktion auf das Abschalten des UV-Lichts für Zyklus 2, 3 und 4; gemessen in N_2 bei Raumtemperatur; Sensor M-In₂O₃-KIT6, basierend auf mesoporös strukturiertem Material.

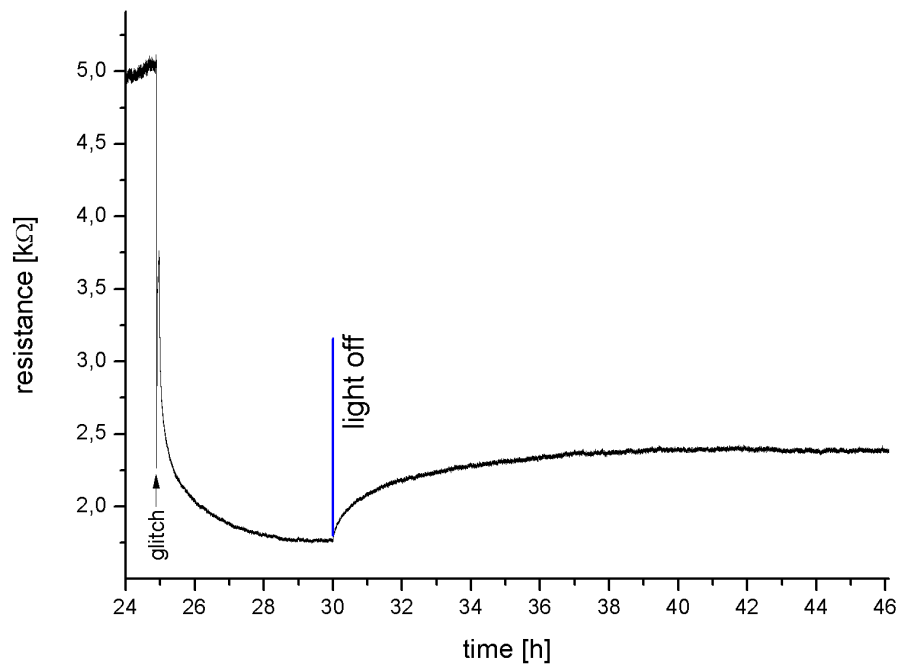


Abbildung 4.15: Regenerierung des Grundwiderstands des Sensors Bulk- In_2O_3 , basierend auf unstrukturiertem Material, nach sukzessiver UV-Bestrahlung in synthetischer Luft bei Raumtemperatur.

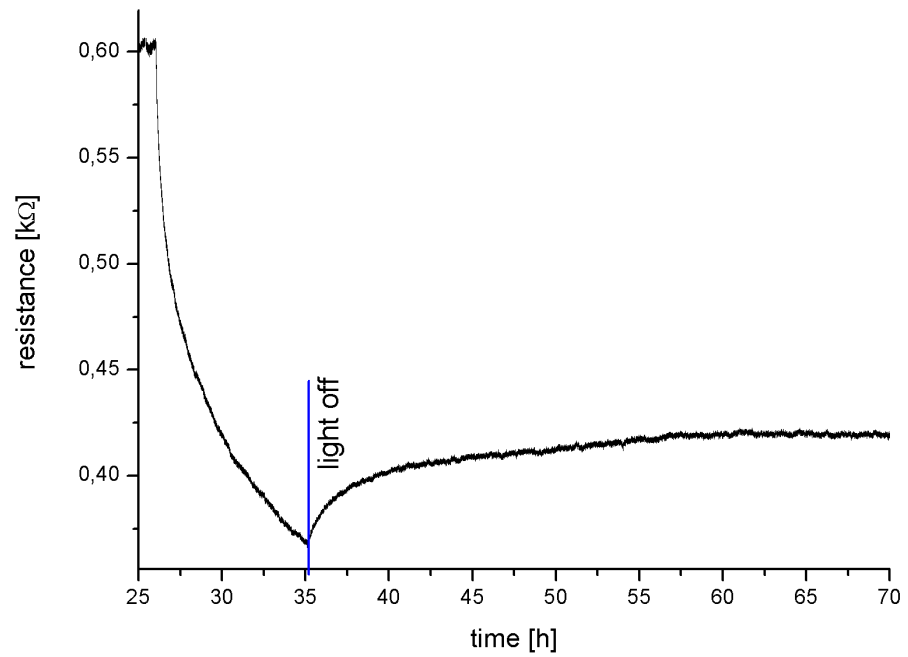


Abbildung 4.16: Regenerierung des Grundwiderstands des Sensors Bulk-In₂O₃, basierend auf unstrukturiertem Material, nach sukzessiver UV-Bestrahlung in N₂ bei Raumtemperatur.

4.4 Ozonmessungen

Die im Folgenden präsentierten Messungen wurden mit einem Sensor mit geordnet-mesoporöser Sensorschicht aus In_2O_3 durchgeführt (Bezeichnung M- In_2O_3 -SBA15, hexagonale Porenordnung). Die Schichtwiderstände wurden mit Hilfe eines Keithley Elektrometerverstärkers im gepulsten Betrieb aufgenommen (Details siehe Abschnitt Experimentelles). Abbildung 4.17 zeigt die Sensorreaktion des Sensors mit mesoporöser Wirkschicht auf zwei verschiedene Ozonkonzentrationen, 1,2 und 2,4 ppm, mit Beleuchtung und ohne Beleuchtung durch eine blaue LED im Vergleich. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Trägergas wurde ein Gemisch aus Sauerstoff (20,5 %) in Argon (79,5 %) verwendet. Durch die Verwendung dieses Gemischs anstelle von synthetischer Luft wird die Bildung von Stickoxiden verhindert, die sich in der Entladungszone des Ozongenerators bilden können. Der Fluss betrug 2 l/min bei 1,2 ppm Ozon und 1 l/min bei 2,4 ppm Ozon.

4.4.1 Einfluss der Beleuchtung auf die Sensitivität und die Dynamik der Ozonreaktion

Die Sensitivität ist hier als der Widerstand bei Gasangebot (R_g) geteilt durch den Widerstand bei Trägergas-Angebot (R_0) definiert :

$$\text{Sensitivität} = \frac{R_g}{R_0} \quad (4.1)$$

Der Sensor besitzt unter Beleuchtung eine ungefähr 5 mal höhere Sensitivität als ohne Beleuchtung. Außerdem ist der Dynamikbereich erweitert. Die Sensitivität ändert sich um ca. 1400 bei Verdopplung der Ozonkonzentration (von 353,26 auf 1764,60). Ohne Beleuchtung ändert sich die Sensitivität von 72,2 auf 62,3, also um ungefähr 10. Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht dieser Werte.

Messung	Sensitivität
1,2 ppm Ozon mit Beleuchtung	353,26
2,4 ppm Ozon mit Beleuchtung	1764,60
1,2 ppm Ozon ohne Beleuchtung	72,20
2,4 ppm Ozon ohne Beleuchtung	62,30

Tabelle 4.4: Sensitivitäten bei 1,2 ppm und 2,4 ppm Ozon mit und ohne LED

Der Grundwiderstand vor Ozonangebot betrug 3,3 k Ω mit Beleuchtung und 15 M Ω ohne Beleuchtung.

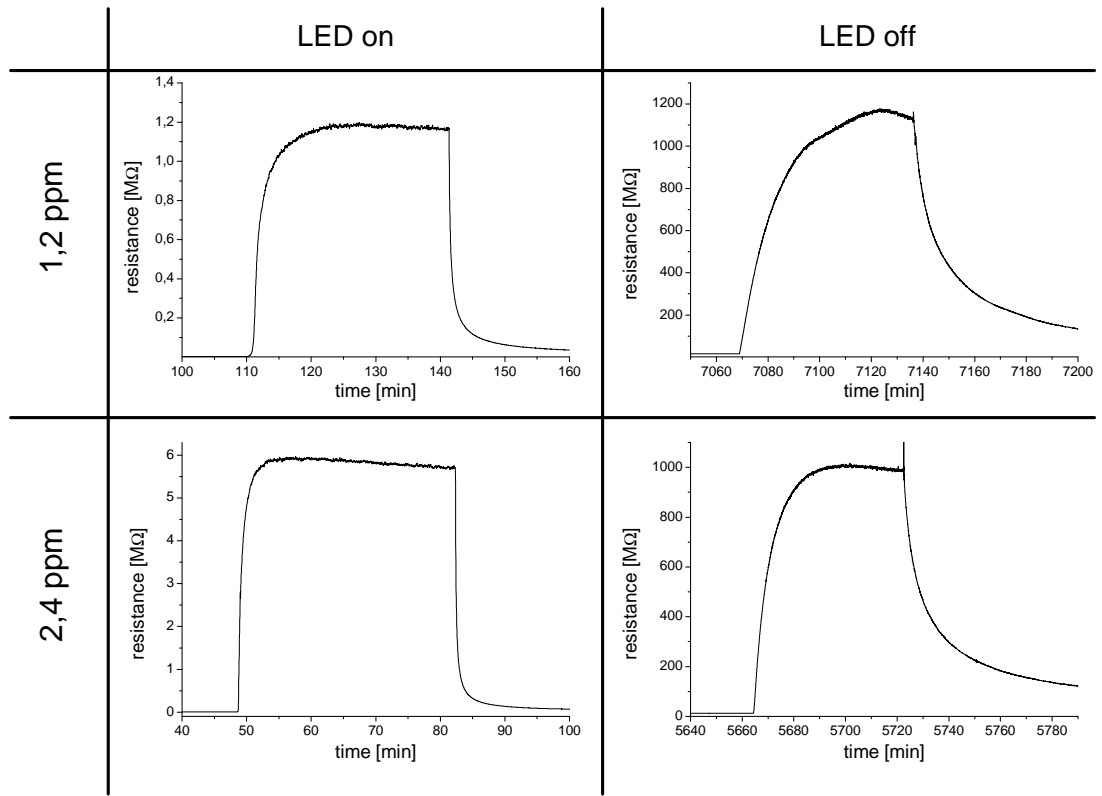


Abbildung 4.17: Widerstand des Sensors bei Angebot von 1,2ppm Ozon unter Beleuchtung (links oben), bei 2,4ppm Ozon unter Beleuchtung (links unten), bei 1,2ppm ohne Beleuchtung (rechts oben), bei 2,4ppm ohne Beleuchtung (rechts unten). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.4.2 Zeitkonstanten für die Ozonreaktion

Abbildung 4.18 und 4.19 zeigen die resultierenden Graphen (rot) der Kurvenanpassungen zur Bestimmung der Zeitkonstanten der Reaktionsprozesse mit und ohne Beleuchtung durch eine LED mit einer Wellenlänge von 460 nm ($\hat{=}$ 2,7 eV).

Um die Zeitkonstanten der Hin- und Rückreaktion zu ermitteln, wurden Kurvenanpassungen durchgeführt. Es wird von einem exponentiellen Verhalten ausgegangen. Die Anpassung erfolgte mit Hilfe folgender Funktion:

$$y = y_0 - (A_1 + A_2) + A_1 e^{-x/\tau_1} + A_2 e^{-x/\tau_2}. \quad (4.2)$$

Es wurde jeweils eine Anpassung mit einer und mit zwei Zeitkonstanten durchgeführt.

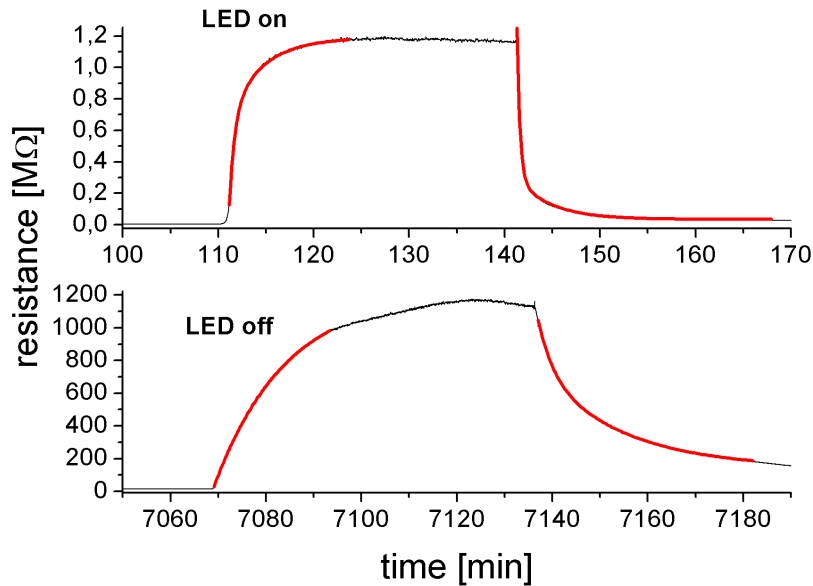


Abbildung 4.18: Fit zur Bestimmung der Zeitkonstanten für die Ozonreaktion (1,2 ppm) mit (oben) und ohne (unten) Beleuchtung.

Für die Anpassung mit einer Zeitkonstanten wurden alle Summanden in Gleichung 4.2, die A_2 enthalten, weggelassen. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Für den Fall ohne Beleuchtung ist eine Anpassung des Anstiegs für beide Angebote mit jeweils einer Zeitkonstanten möglich, so dass auf die zweite Exponentialfunktion verzichtet werden kann. Für den Signalabfall nach dem Angebot sind bei den Messungen ohne Beleuchtung zwei Konstanten für eine gute Anpassung notwendig. Die Reaktion auf Ozon mit Licht wird am Besten mit zwei Zeitkonstanten beschrieben. Zusätzlich zu dem langsamen Prozess bei der Reaktion ohne Beleuchtung tritt ein sehr viel schnellerer Prozess auf. Auch beim Abklingen des Signals führen zwei Zeitkonstanten zu einer wesentlichen Verbesserung des Ergebnisses.

Reaktion auf Ozon: Der schnellere der beiden Prozesse unter Beleuchtung ist nahezu unabhängig von der Konzentration (34,52 s bei 1,2 ppm Ozon und 27,65 s bei 2,4 ppm). Der langsame Prozess verdoppelt seine Geschwindigkeit bei doppelter Konzentration (von 207,23 s auf 99,99 s). Ohne Beleuchtung vervierfacht sich die Zeit für den langsamen Prozess im Vergleich zur beleuchteten Messung (von 207,23 s auf 898,55 s bei 1,2 ppm bzw. von 99,99 s auf 406,51 s bei 2,4 ppm). Eine Verdopplung der Konzentration ohne Beleuchtung führt zu einer Verdopplung der Geschwindigkeit (898,55 s bei 1,2 ppm auf 406,51 s bei 2,4 ppm).

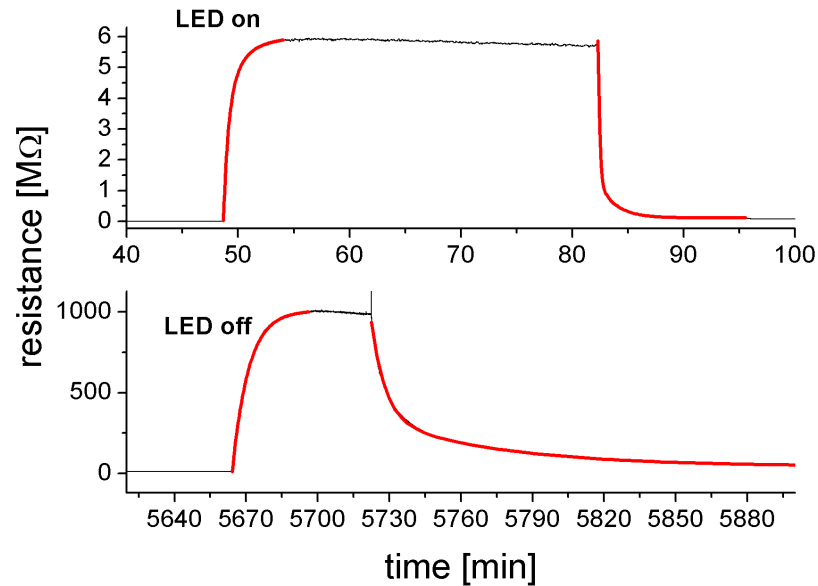


Abbildung 4.19: Fit zur Bestimmung der Zeitkonstanten für die Ozonreaktion (2,4 ppm) mit (oben) und ohne (unten) Beleuchtung.

Abklingen: Beide Prozesse unter Beleuchtung verdoppeln ihre Geschwindigkeit mit Verdopplung der Konzentration (von 18,51 s bei 1,2 ppm auf 8,61 s bei 2,4 ppm für den schnellen Prozess; von 213,88 s bei 1,2 ppm auf 92,58 s bei 2,4 ppm für den langsamen Prozess). Ohne Beleuchtung halbiert der schnellere Prozess seine Geschwindigkeit bei Verdopplung der Konzentration (186,28 s bei 1,2 ppm auf 343,35 s bei 2,4 ppm), der langsamere benötigt 3 mal so lang für die Gleichgewichtseinstellung (1073,11 s bei 1,2 ppm auf 3087,34 s bei 2,4 ppm).

Bei den Messungen mit LED-Beleuchtung sind die beiden Zeit bestimmenden Prozesse in den Fällen des Anstiegs der Signale gleichermaßen gewichtet, d.h. beide tragen gleich viel zum Signal bei. Die Amplituden betragen $-0,55 \cdot 10^6$ und $-0,50 \cdot 10^6$. Beim Abklingen des Signals stellt der schnellere Prozess hingegen den größeren Anteil am Signal. Für die kleinere Konzentration ist die Amplitude des schnellen Prozesses ca. 3 mal so groß ($0,74 \cdot 10^6$ im Vergleich zu $0,26 \cdot 10^6$). Für die größere Konzentration ist die Amplitude des schnellen Prozesses ca. 4 mal so groß ($4,57 \cdot 10^6$ im Vergleich zu $1,18 \cdot 10^6$).

Ohne Beleuchtung bei kleinerer Konzentration trägt der langsamere Prozess doppelt soviel zum Signal bei wie der schnelle ($5,96 \cdot 10^8$ im Vergleich zu $3,13 \cdot 10^8$). Bei der höheren Konzentration dreht sich dieses Verhältnis um ($3,03 \cdot 10^8$ im Vergleich zu $5,97 \cdot 10^8$).

Konz.	LED	Richtung	$\tau 1[s]$	$\tau 2[s]$	Amp. 1[Ω]	Amp. 2[Ω]
1, 2 ppm	X	↗	34,52	207,23	$-0,54 \cdot 10^6$	$-0,49 \cdot 10^6$
	X	↘	18,51	213,88	$0,74 \cdot 10^6$	$0,25 \cdot 10^6$
		↗	898,55	-	$-1,19 \cdot 10^9$	-
		↘	186,28	1073,11	$3,13 \cdot 10^8$	$5,96 \cdot 10^8$
2, 4 ppm	X	↗	27,65	99,99	$-3,87 \cdot 10^6$	$-2,07 \cdot 10^6$
	X	↘	8,61	92,58	$4,57 \cdot 10^6$	$1,18 \cdot 10^6$
		↗	406,51	-	$-9,98 \cdot 10^8$	-
		↘	343,35	3087,34	$5,97 \cdot 10^8$	$3,03 \cdot 10^8$

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Kurvenanpassungen zur Bestimmung der Zeitkonstanten der Ozonreaktion (oben: 1, 2 ppm, unten: 2, 4 ppm).

4.4.3 Einfluss des Messverfahrens

Im Folgenden werden Messungen mit Sensoren mit geordnet-mesoporöser Sensorschicht (Bezeichnung M-In₂O₃-SBA15) und mit unstrukturiertem Schichtmaterial aus Indiumoxid präsentiert.

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Messungen wurde in diesem Fall der Schichtwiderstand mit Hilfe eines Logarithmierverstärkers mit konstanter Messspannung von 0,5 V aufgenommen (Details siehe Abschnitt Experimentelles). Abbildung 4.20 zeigt die Sensorreaktion des Sensors M-In₂O₃-SBA15 auf 1, 2 ppm Ozon, ohne Beleuchtung und mit Beleuchtung durch eine blaue LED im Vergleich. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Trägergas wurde ein Gemisch aus Sauerstoff (20,5 %) in Argon (79,5 %) verwendet. Der Fluß betrug 2 l/min.

Es ist zu erkennen, dass der Widerstand sowohl ohne als auch mit Beleuchtung bei Ozonangebot in der dargestellten Messzeit von 5 Minuten auf keinen stabilen Wert einläuft. Mit Beleuchtung scheint der Prozess beschleunigt zu werden. Das gleiche gilt für die Rückreaktion. Der Widerstand bleibt nach Ozonangebot über eine Größenordnung vom Widerstand vor Angebot entfernt ($2 \cdot 10^6 \Omega$ vor dem Angebot, $2 \cdot 10^7 \Omega$ nach dem Angebot).

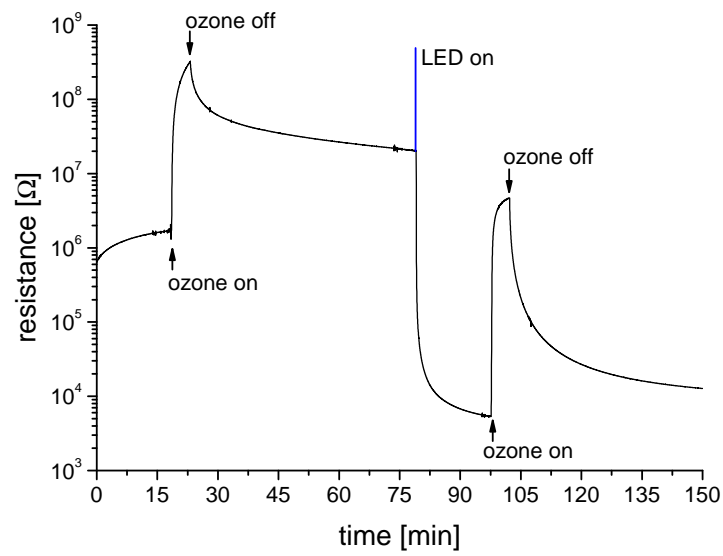


Abbildung 4.20: Reaktion des meoporös strukturierten Sensors M-In₂O₃-SBA15 auf 1,2 ppm Ozonangebot bei Raumtemperatur. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Logarithmiervverstärkers durchgeführt.

5 Diskussion

Die Diskussion besteht aus zwei Teilen. Im ersten Teil wird eine Auswahl von Ergebnissen diskutiert, die sich mit Eigenschaften des strukturierten Indiumoxids beschäftigen und die für die Anwendung als Raumtemperatur-Ozonsensor relevant sind. Im zweiten Teil wird eine Auswahl an Untersuchungen vorgestellt, die weitere Eigenschaften des mesoporösen Materials aufzeigen.

Die Betrachtung im ersten Teil beginnt mit einer Zusammenfassung der morphologischen Eigenschaften des Sensormaterials und der sensitiven Schichten. Die Schichtmorphologie ist wichtig, um z.B. das Diffusionsverhalten der Gase in dem hierarchischen Porennetzwerk, welches sich auf Grund der Anordnung der mesoporösen Körner in der sensitiven Schicht bildet, abschätzen zu können. Es folgt ein kurzer Abschnitt zur Sauerstoffdiffusion im Indiumoxid-Gitter. Dort wird kurz diskutiert, inwiefern sich die Messergebnisse an grob strukturierten Proben auf Nanostrukturen übertragen lassen. Danach folgen Betrachtungen zur Reaktion auf Änderung des Sauerstoffpartialdrucks und zur Reaktion auf Licht (350 und 460 nm), im speziellen unter Angebot von Ozon. Hierbei werden die spezifischen Eigenschaften der Mesostruktur herausgearbeitet. Wie sich zeigt, sind diese Eigenschaften wichtig für die Stabilität, die Reaktionsgeschwindigkeit und die Regenerationsfähigkeit des Sensorsignals. Zum Abschluss des ersten Teils werden Vergleiche mit anderen für die Ozonsensorik präparierten Materialien gezogen.

Der zweite Teil geht zuerst auf die Problematik der Verarmungszonendicke im mesoporösen Material ein. Die Ladungsträgerkonzentration der hier vorgestellten Proben wurde nicht gemessen, deshalb wird eine Abschätzung der Verarmungszonendicke mit Hilfe von Literaturvergleichen präsentiert. Danach folgt ein kurzer Vergleich der Auswirkung verschiedener Messmethoden auf das Sensorsignal am Beispiel von Ozonmessungen. Verglichen werden Messungen des Leitwerts bei konstant anliegender Messspannung mit Leitwerten, die während eines kurzzeitigen Pulses der Messspannung erfasst werden.

5.1 Morphologie der Sensorschichten

Die in dieser Arbeit betrachteten Sensorschichten werden mit Hilfe eines Auftropfverfahrens aus einem Pulvermaterial hergestellt (siehe Abschnitt 3.1.4). Diese Schichten weisen Hohlräume zwischen benachbarten Partikeln auf; im Folgenden werden diese Hohlräume als 'interpartikuläre Poren' bezeichnet.

Es wird eine einfache untere Abschätzung für den Größenbereich der interpartikulären Porenradien durchgeführt. Dafür wird der Radius an der engsten Stelle in der Verbindung benachbarter Packungslücken berechnet:

- Die Partikel haben alle den gleichen Radius r_{Kugel} und sind kugelförmig
- Die Partikel ordnen sich in einer dichtesten Kugelpackung an

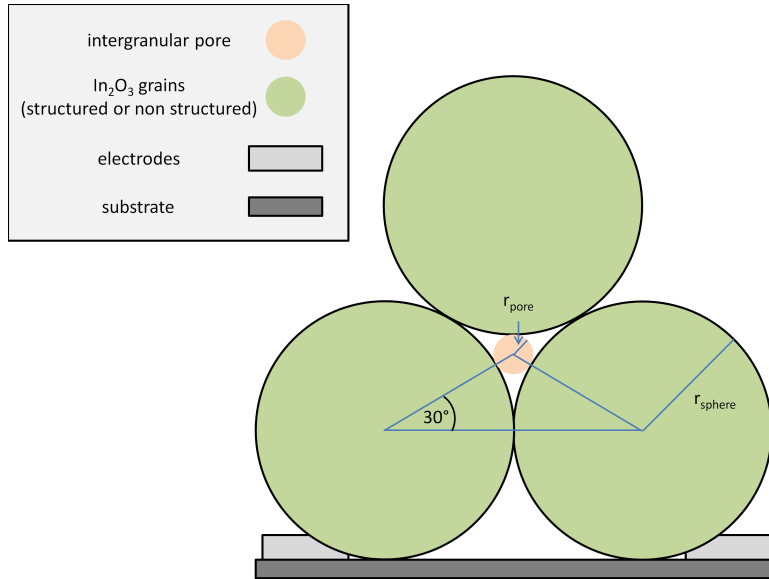


Abbildung 5.1: Schema zur Abschätzung des Interpartikulären Porenradius; angenommen wird hier eine sensitive Schicht mit dichtest gepackten Körnern.

Mit Hilfe von Abbildung 5.1 ergibt sich somit sofort für den kleinsten Radius r_{Pore} in den Kugelzwischenräumen:

$$r_{Pore} = 0,15 \cdot r_{Kugel} \quad (5.1)$$

Für das unstrukturierte Material mit Partikelgrößen von 40 nm ergibt sich ein interpartikulärer Porenradius von 6 nm. Für das mesoporös strukturierte Material wird eine mittlere Partikelgröße von 300 nm angenommen (siehe Abschnitt 4.1.2). Damit ergibt sich ein interpartikulärer Porenradius von 45 nm. Die interpartikulären Poren sind somit eine Größenordnung größer als im Fall der unstrukturierten Materialien. Weiterhin sind sämtliche hier betrachteten Schichten relativ dünn (5 μm). Aus diesen Gründen wird davon ausgegangen, dass die sensitiven Schichten aus mesoporös strukturiertem Material von Gasen geringer Reaktivität komplett durchdrungen werden und es nicht zu einer Ausbildung nennenswerter Konzentrationsgradienten des Analytgases innerhalb der Schicht kommt. Die Körner selbst sind in einem vereinfachten Bild eine Anordnung von In_2O_3 -Nanodrähten mit kubischer (für aus KIT-6 hergestellte Proben; für SBA-15 ist die Anordnung hexagonal) Symmetrie. Abbildung 5.2 zeigt ein Schema dieser Anordnung, REM und TEM Aufnahmen werden im Ergebnisteil gezeigt.

Diese Nanodrähte besitzen zwei Dimensionen, die für weitere Modellbetrachtungen wichtig sind. Zum einen haben die Kristallite, aus denen die geordnet-poröse Struktur besteht, eine Ausdehnung von ca. 30 nm entlang der Porenachse. Entlang dieser Achse

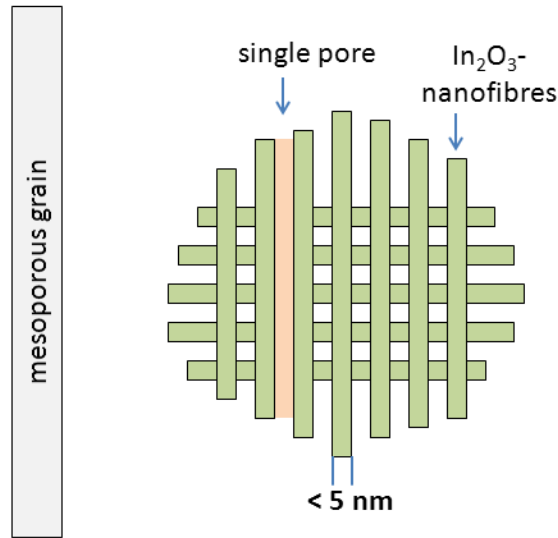


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Querschnitts eines mesoporös strukturierten Metalloxidpartikels in kubischer Symmetrie

bestehen die Partikel (ca. 300 nm) also aus einigen wenigen solchen (miteinander versinterten) Kristalliten. Zum anderen sind die Poren weniger als 5 nm dick und somit deutlich dünner als die Dimension der Kristallite. Diese Größe entspricht der unteren Grenze von Partikelgrößen, welche sich durch herkömmliche Verfahren (z.B. durch Sol-Gel-Synthese) verwirklichen lassen.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Eigenschaften der sensitiven Schichten aus geordnet-mesoporös strukturiertem Material:

- Die Schichten haben eine interpartikuläre Porosität im Bereich großer Mesoporen die einen schnellen, ungehinderten Gasaustausch in alle Schichtbereiche ermöglicht; zusammen mit der intrinsischen Mesoporosität mit geringerer Porengröße innerhalb der einzelnen Partikel ergibt sich so ein hierarchisches Porensystem.
- Die geordnet-mesoporös strukturierten Körner bestehen aus kubisch bzw. hexagonal angeordneten Nanodrähten, die auf Grund der Porenordnung ebenfalls gute Gaszugänglichkeit besitzen.
- Die einzelnen Nanodrähte besitzen einen Durchmesser von ca. 5 bis 10 nm; einkristalline Domänen erstrecken sich über ca. 40 nm, und die Partikelgröße beträgt ca. 300 nm.

5.2 Sauerstoffdiffusion im Indiumoxid

In der Literatur findet sich lediglich eine Veröffentlichung, die Sauerstoffdiffusion in undotiertem Indiumoxid untersucht [71]. Für diese Untersuchung wurden kompakte, dicke Indiumoxidschichten verwendet (siehe Grundlagenteil 2.4.2). Vergleich der Messungen mit den hier durchgeführten zeigt, dass die Diffusion im betrachteten O_2 -Partialdruckbereich über Zwischengitterplätze dominiert. Für diesen Fall geben Wirtz et al. folgenden Wert für die Diffusionskonstante an:

$$D_I = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-1,72 \text{ eV}/k_B T} \quad (5.2)$$

Ein Vergleich dieser Messungen mit z.B. Messungen am Zinndioxid zeigt, dass die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion im Indiumoxid ungefähr doppelt so groß ist. Für Zinndioxid wurde die Diffusionskonstante zu:

$$D_I = 0,02 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-0,9 \text{ eV}/k_B T} \quad (5.3)$$

bestimmt [106]. Bei Raumtemperatur ist der Wert der Diffusionskonstante für Indiumoxid so gering ($\approx 10^{-30}$), dass die Bewegung des Sauerstoffs im Gitter zu vernachlässigen ist. Diesen Messungen stehen Aussagen von Harvey et al. gegenüber, die auf Grund der freien Zwischengitterplätze in der Indiumoxid Bixbyit-Struktur von einem schnellen Sauerstoffeinbau in das Gitter ausgehen [72].

Die Kombination dieser Aussagen führt auf das bereits im Grundlagenkapitel präsentierte Modell der chemischen Verarmung, in dem sich Veränderungen der Sauerstoffkonzentration nur im grenzflächennahen Bereich des Materials abspielen. Der Grenzflächenbereich besitzt außerdem eine geringere Ordnung und ermöglicht neben diesem schnellen Einbau von Sauerstoff eine spezielle Art der Diffusion. Für diese Diffusion wird die Bezeichnung „Diffusion für reduzierte Landau-Ordnung“ (DRLO) eingeführt. Für Metalle sind Effekte der reduzierten Ordnung im oberflächennahen Bereich sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht (Kapitel 3 aus [107]). Berechnungen des Landau Ordnungsparameters am Beispiel von Zinn-Nanopartikeln zeigen, dass bei Partikelradien kleiner als 5 nm keine vollständige Kristallisation mehr stattfinden kann [108]. Die Partikel befinden sich somit in einem quasi-geschmolzenen Zustand. Für oxidische Materialien sind keine Arbeiten bekannt, die dieses Phänomen beschreiben, jedoch kann eine untere Grenze für die Dicke des Grenzflächenbereichs bei Indiumoxid aus den Arbeiten von Harvey et al. und Klein et al. [109] zu 1 nm abgeschätzt werden. Das bedeutet, dass für Nanostrukturen wie die hier vorgestellten mesoporösen Indiumoxide von einer wesentlich geringeren Aktivierungsenergie für die Sauerstoff-Diffusion auszugehen ist, da auf Grund der geringen Strukturbreiten fast das komplette Material in den Bereich der RLO-Diffusion fällt. Wird somit nachfolgend der Begriff Diffusion verwendet, ist der zuvor beschriebene Effekt der Grenzflächendiffusion

(DRLO) gemeint. Lediglich bei den Messungen an unporösem Indiumoxid bei erhöhten Betriebstemperaturen spielen Effekte der Sauerstoffdiffusion im Volumen eine Rolle.

5.3 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf das Sensorsignal

Zur Charakterisierung der Reaktion auf oxidierende Gase (auch im Hinblick auf spätere Messungen mit Ozon) wurden die Reaktionen auf Sauerstoffpartialdruckänderungen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Bei diesen Messungen wurde der Sauerstoffpartialdruck zyklisch zwischen 200 mbar und 100 mbar geändert. Der jeweilige Druck wurde jeweils 30 Minuten bzw. 1 Stunde gehalten. Durch die Messung mit unterschiedlichen Partialdrücken wird lediglich die Reaktion auf oxidierendes Gas überprüft, auch wenn die Absenkung des Partialdrucks auf den Sensor bzw. das Material, das zuvor mit einer Atmosphäre mit höherem Partialdruck im Gleichgewicht gestanden hat, reduzierend wirkt. Die reduzierende Wirkung beruht auf der erneuten Gleichgewichtseinstellung der Oberfläche mit dem Gasvolumen und nicht etwa auf einer Reaktion reduzierend wirkender Gase. Soweit bekannt, treten bei Änderung des Sauerstoffpartialdrucks keine neuen katalytischen Effekte auf.

Anhand der Messdaten sind bei gegebener Zeitauflösung mindestens 3 Zeitbereiche zu unterscheiden. Zur Erklärung des Verhaltens werden folgende Thesen vorgestellt:

- a) Gleichgewichtseinstellung zwischen „eingefrorener“ Volumensauerstoffkonzentration und umgebender Atmosphäre begrenzt durch Diffusion
- b) Gleichgewichtseinstellung zwischen der Konzentration des Volumensauerstoffs und der umgebenden Atmosphäre nach Partialdruckwechsel begrenzt durch Diffusion
- c) Ionosorption/Sauerstoffeinbau gefolgt von einer Umladung der Oberfläche

Abbildung 5.3 ordnet die Prozesse schematisch auf einer Zeitskala an. Das bei den O_2 -Partialdruckmessungen beobachtete Signal stellt eine Überlagerung dieser Prozesse dar. Die einzelnen Anteile sind bei den unterschiedlichen Proben und Temperaturen in unterschiedlicher Ausprägung vorhanden.

5.3.1 Gleichgewichtseinstellung zwischen „eingefrorener“ Volumensauerstoffkonzentration und umgebender Atmosphäre

Unter erhöhter Betriebstemperatur stellt sich ein Gleichgewicht zwischen umgebender Atmosphäre und Volumen des Materials zügig ein, da im besonderen die Diffusion im Volumen, auch die DRLO, im allgemeinen thermisch aktiviert ist [110]. Kühlt das Material nun ab, kommt es zu einer Abnahme der thermisch aktivierten freien Ladungsträger (e^-). Dies führt, vergleichbar zur Situation beim Zinndioxid, zu einer

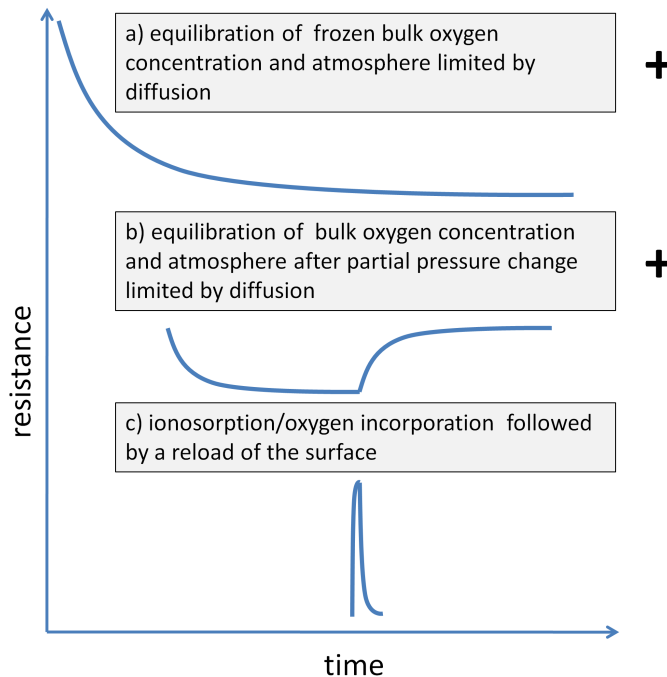


Abbildung 5.3: Schemadarstellung der Messergebnisse bei den Messungen mit Sauerstoff-Partialdruckänderungen. a) Gleichgewichtseinstellung zwischen „eingefrorener“ Volumensauerstoffkonzentration und umgebender Atmosphäre begrenzt durch Sauerstoff-Diffusion b) Gleichgewichtseinstellung zwischen der Konzentration des Volumensauerstoffs und der umgebenden Atmosphäre nach Partialdruckwechsel begrenzt durch Sauerstoff-Diffusion c) Ionosorption/Sauerstoffeinbau gefolgt von einer Umladung der Oberfläche

temperaturabhängigen Potenzialbarriere an der Oberfläche [111] und schließlich zur Desorption von Adsorbaten.

Das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Gasphase verschiebt sich folglich etwas in Richtung Desorption. Dadurch bedingt setzt auch eine Diffusion von Sauerstoff in Richtung Oberfläche ein. Diese Diffusion wird jedoch durch das Abkühlen sehr stark gehemmt (siehe vorheriger Abschnitt). Das Indiumoxid befindet sich nach dem Abkühlen in einem Ungleichgewichtszustand. Folgende Abbildung 5.4 verdeutlicht die Vorgänge beim Abkühlen nochmals:

Dass solche Diffusionseffekte des Sauerstoffs zu Leitwertveränderungen führen, ist bekannt [112]. Die Messungen mit unstrukturiertem Material (siehe Abbildung 4.5) zeigen in Folge dieses Effektes ein starkes Einlaufverhalten mit einer Zeitkonstanten von 2-3 Tagen. Sowohl der Sensor mit unstrukturiertem Material als sensitiver Schicht als auch der im nächsten Abschnitt gezeigte mesoporöse Sensor wurden vor den

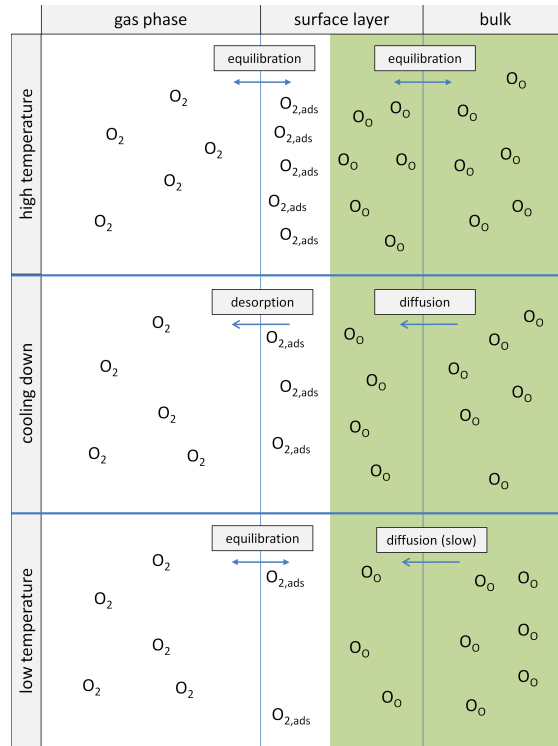


Abbildung 5.4: Prozesse beim Abkühlen des Indiumoxids: Bei erhöhter Temperatur (oben) befindet sich die Oberfläche des Materials sowohl mit der Gasphase als auch mit dem Volumen im Gleichgewicht. Beim Abkühlen (mitte) wird zum einen die Zahl der freien Ladungsträger reduziert und zum anderen die Diffusion gehemmt. Bei niedriger Temperatur (unten) kann nun die Oberfläche wieder recht schnell ins Gleichgewicht mit der Gasphase kommen, jedoch benötigt der Ausgleich zwischen Volumen und oberflächennahem Bereich sehr lange Zeit, da die Diffusion stark gehemmt ist.

Partialdruckmessungen bei Raumtemperatur einige Stunden unter synthetischer Luft ausgeheizt.

Bevor jedoch die speziellen Effekte, die bei Verwendung mesostrukturierter Indiumoxids auftreten, betrachtet werden, soll hier ein kurzer Vergleich mit den Mechanismen des für die Sensorik wichtigen Zinndioxids (SnO_2) erfolgen. Das Diffusionsverhalten des Sauerstoffs unter für den Sensor typischen Betriebsbedingungen wurde dabei z.B. von Kamp et al. [106] untersucht. Im Ergebnis zeigt sich dort, dass eine SnO_2 -Wirkschicht bestehend aus 100 nm Körnern z.B. bei einer Temperatur von 200°C nach ca. 200 s einen stabilen Zustand eingenommen haben sollte, falls das Einlaufverhalten allein auf Sauerstoffdiffusion zurückzuführen ist. Gemessene Einlaufzeiten liegen jedoch im Bereich einiger Tage [113], [114]. Kamp et al. folgern,

dass im Falle des Zinndioxids nicht die Diffusion des Sauerstoffs im Volumen sondern die Austauschreaktion an der Oberfläche zeitbestimmend ist. Wie im Abschnitt „Grundlagen“ bereits erläutert, entspricht diese Annahme im Fall des Indiumoxids nicht der experimentellen Beobachtung [76]. Unter oxidierenden Bedingungen werden Diffusionsprozesse als zeitbestimmend angenommen. Wie im vorigen Abschnitt erläutert, kann es sich hierbei nur um einen Diffusionseffekt im oberflächennahen Bereich handeln. Da die Aktivierungsenergie für diese Art der Diffusion nicht bekannt ist, kann hier keine eindeutige Zuordnung der Einlaufeffekte zu den Diffusionsprozessen getroffen werden.

Einfluss der Mesostruktur Im Gegensatz zu der bereits beschriebenen Reaktion des auf unstrukturiertem Material basierenden Sensors ist beim porösen Material nur eine relative kurze Überlagerung durch einen langsamen Einlaufprozess zu beobachten (siehe Abbildung 4.6). Dieser Prozess ist bereits nach 2 Stunden abgeschlossen. Im Gegensatz zum unstrukturierten Material ($\approx 20 \text{ m}^2/\text{g}$ spez. Oberfläche) besitzt das strukturierte Material ein wesentlich höheres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis ($\approx 80 \text{ m}^2/\text{g}$ spez. Oberfläche) und die Gleichgewichtseinstellung erfolgt somit schneller.

Einfluss der Temperatur Das zuvor vorgestellte Modell wird bestätigt durch die Beobachtung, dass Messungen unter einer erhöhten Betriebstemperatur von 250°C kein signifikantes Einlaufverhalten mehr zeigen (siehe Insets in Abbildung 4.9 und 4.10). Das Material befindet sich auf Grund der erhöhten Temperatur zu Beginn der Messung erst gar nicht in einem Ungleichgewichtszustand. Sowohl das unstrukturierte als auch das mesoporöse Material zeigen hier vergleichbares Verhalten.

5.3.2 Gleichgewichtseinstellung bei Partialdruckwechsel

Innerhalb eines Messzyklus zeigt sich zusätzlich zum Einlaufprozess ein ebenfalls sehr langsamer Prozess als Reaktion auf eine Partialdruckabsenkung bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 5.3, b). Es wird davon ausgegangen, dass es durch die Sauerstoff-Partialdruckänderung zusätzlich zu einer veränderten Sauerstoffkonzentration im oberflächennahen Bereich und in Folge eines geänderten Sauerstoff-Gradienten zu einer beschleunigten Diffusion aus dem Volumen kommt. Der Prozess ist für das unstrukturierte Material allerdings so langsam, dass keine separate Zeitkonstante ermittelt werden konnte.

Einfluss der Mesostruktur Da auch die Gleichgewichtseinstellung bei Partialdruckänderung über Diffusion von Sauerstoff im Volumen als zeitbestimmender Schritt erfolgt, ist auch hier das mesoporös strukturierte Material deutlich schneller. Die Zeitkonstante nach Herabsetzen des O_2 -Partialdrucks ergibt sich zu ca. 30 Stunden für das mesoporöse Material.

Einfluss der Temperatur Durch die thermische Aktivierung der Diffusion beschleunigt sich die Einstellung eines stabilen Wertes nach Partialdruckänderung bereits bei einer Temperatur von 150 °C deutlich. Die Zeitkonstante für den Abfall des Widerstandes nach Absenkung beträgt noch ca. 1 Minute. Das nachfolgende langsamere Ansteigen (Zeitkonstante ca. 50 Minuten) des Widerstandes kann hier nicht erklärt werden. Eventuell sind hierfür weitere Umladungsprozesse der Oberfläche bzw. der sich in den Poren befindlichen SiO_2 -Verunreinigungen verantwortlich. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 250 °C führt zu keiner signifikanten Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung. Die Zeitkonstanten sind 18 Sekunden und 205 Sekunden. Unterschiede der beiden Materialmodifikationen sind nur noch schwer zu erkennen. Die bei Raumtemperatur prominenten Eigenschaften, die zur Unterscheidung herangezogen werden können, nämlich das langsame Einlaufen des unstrukturierten Materials und die sehr viel stärkere Reaktion auf Partialdruckänderungen des mesoporösen Materials treten bei 250 °C nicht mehr hervor. Dies ist ein weiteres Indiz, dass es sich bei dem Einlauffeffekt des unstrukturierten Sensormaterials um einen durch Diffusion begrenzten Effekt handelt.

5.3.3 Ionosorption/Sauerstoffeinbau gefolgt von einer Umladung der Oberfläche

Als Erklärung für dieses Phänomen kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage, nämlich zum einen die Ionosorption von Sauerstoff und zum anderen ein direkter Einbau des Sauerstoffs in das Indiumoxid-Gitter.

1. Obwohl die Ionosorption bei Indiumoxidsensoren bei Betriebstemperaturen von 25 °C nicht als zeitbestimmender Prozess angenommen wird [115],[73], kann dies trotzdem die Erklärung für diesen relativ schnellen Effekt (einige Sekunden) bei Raumtemperatur darstellen. Ionosorbierter Sauerstoff führt zu einer starken Verringerung der freien Ladungsträger im oberflächennahen Bereich und es kommt zur Ausbildung einer Verarmungsrandschicht. Der auf den starken Widerstandsanstieg folgende, etwas langsamere Abfall (einige Minuten), ist in dieser Betrachtung der Umladung der Oberfläche zuzuschreiben.
2. Der direkte Einbau des Sauerstoffs in das Kristallgitter führt ebenfalls zu einer starken Verringerung der freien Elektronen im Randbereich. Doch auch wenn dieser Einbau durch das offene Indiumoxid-Gitter begünstigt ist, muss der Sauerstoff (O_2) trotzdem erst dissoziieren, damit er Platz im Gitter findet. Der nachfolgende Abfall des Signals ist auch bei dieser Betrachtung wieder der Umladung der Oberfläche zuzuschreiben.

Auf Grund der im Folgenden dargestellten Messungen am mesoporösen Indiumoxid wird die Ionosorption als die wahrscheinlichere der Ursachen angesehen. Der

nachfolgende langsame Anstieg des Widerstands wird wie bei der Absenkung des Partialdrucks der Gleichgewichtseinstellung über Sauerstoffdiffusion zugeordnet. Auch hier konnte keine Zeitkonstante ermittelt werden.

Einfluss der Mesostruktur Auf die Partialdruckerhöhung reagiert der mesoporös strukturierte Sensor prinzipiell in gleicher Weise wie zuvor beim unporösen Sensor beschrieben. Der schnelle Anstieg (ca. 20 s) ist jedoch deutlich ausgeprägter, der Widerstand verdoppelt sich mit einer Änderung von 300 k Ω nahezu. Ausgehend von einem Ionosorptionseffekt als Ursache für diesen kurzen Anstieg erklärt sich der Unterschied wiederum durch das größere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis. Dass sich im Gegensatz zu den Ozonmessungen keine weiteren, z.B. durch die Porenstruktur bedingten, Effekte zeigen, liegt wahrscheinlich hauptsächlich in der geringeren Reaktivität des molekularen Sauerstoffs im Vergleich zum Ozon begründet. In der Literatur findet sich z.B. eine Diffusionskonstante für molekularen Sauerstoff O₂ von $D > 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ [116]. Ein 100 nm Dickfilm setzt sich in wenigen Minuten mit dem O₂ ins Gleichgewicht. Diese Arbeit zeigt aber auch, dass die Auswirkungen von Ozonbehandlungen selbst nach einigen Stunden sich nur auf ca. 30 nm Schichtdicke beschränken. Dies deutet darauf hin, dass die betrachteten Schichten eine Restporosität aufweisen und die geringere Aktivität des molekularen Sauerstoffs eine komplette Durchdringung der Schicht ermöglicht.

5.4 Einfluss der Beleuchtung

Die Beleuchtungsexperimente an den Sensoren wurden mit Hilfe einer Xenon-Dampflampe hinter einem Monochromator bei einer Wellenlänge von 350 nm bzw. der Energie von 3,5 eV und mit blauem Licht einer LED der Wellenlänge 460 nm (FWHM= 40,5 nm) bzw. der Energie von 2,7 eV durchgeführt. Die Bandlücke von Indiumoxid beträgt 2,6 eV (siehe Abschnitt 2.4.6). Eine rein optische Anregung wird jedoch auf Grund der Auswahlregeln für optische Übergänge erst ab einer Energie von ca. 3,6 eV beobachtet. Dass eine Bestrahlung mit Licht der Energie von 2,7 eV dennoch einen so großen Einfluss auf die Leitwerteigenschaften des Materials besitzt, wird gemeinhin Oberflächen- und Korngrenzeneffekten zugeschrieben. Durch Störungen des Gitters an Oberflächen und Korngrenzen entstehen Zustände innerhalb der Bandlücke. Durch solche Zustände ist dann eine Anregung auch mit Licht unterhalb der Energie, die für einen erlaubten Übergang vom Valenz- in das Leitungsband nötig wäre, möglich. Da die in dieser Arbeit vorgestellten Materialien, im speziellen das mesoporös strukturierte Indiumoxid, ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis aufweisen, ist von einer hohen Anzahl von Störungen des Gitters auszugehen. Unter der Annahme, dass eine Anregung der Elektronen in das Leitungsband möglich ist, ergeben sich folgende direkte und indirekte Auswirkungen der zuvor beschriebenen Bestrahlung:

1. Desorption von (Sauerstoff-)Adsorbaten
2. Elektron-Loch-Paar-Erzeugung
3. Photoreduktion
4. Mittelbarer Effekt der Photoreduktion: Verbesserte Sauerstoffdiffusion über Fehlstellen V_O und Löcher

Diese Effekte sind in Abbildung 5.5 nochmals schematisch dargestellt.

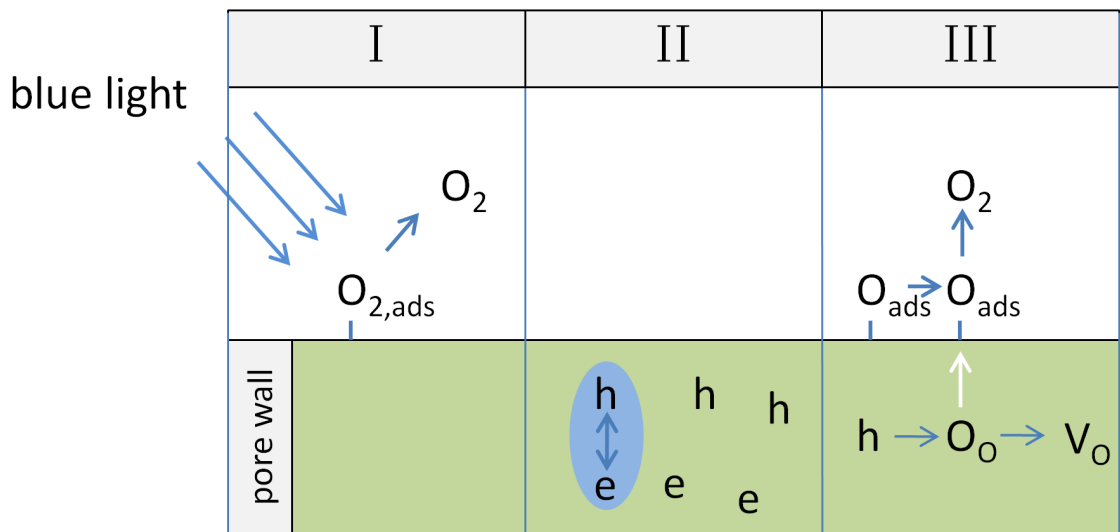


Abbildung 5.5: Schemadarstellung der Prozesse bei Bestrahlung des In_2O_3 mit Licht oberhalb der Bandkante: I: direkte Desorption von Adsorbaten; II: Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren; III: ein Loch rekombiniert mit einem Elektron eines Gittersauerstoffs und führt schließlich zum Ausbau des Sauerstoffs und in Folge zu einer Sauerstoff-Fehlstelle V_O .

5.4.1 Desorption von Adsorbaten

Die direkte Desorption von Adsorbaten wird dadurch verursacht, dass die an der Bindung beteiligten Elektronen entweder direkt ins Leitungsband angeregt werden können oder mit einem Loch, welches ebenfalls durch die Beleuchtung erzeugt werden kann, rekombinieren. Dieser Effekt ist bereits lange bekannt, z.B. wurde bereits 1959 die Desorption von Sauerstoff an Oberflächen von Zinkoxid-Einkristallen durch optisch angeregte Elektronen nachgewiesen [117]. Dort führt diese Desorption zu Leitwertänderungen von mehreren Größenordnung. Neuere Arbeiten zeigen, dass

im speziellen bei nanostrukturierten Materialien eine solche Desorption auch mit Lichtenergien unterhalb der Bandkantenenergie möglich ist [118]. Für den Sensor hat dies Auswirkungen auf die Sensitivität und Dynamik, wie weiter unten im Abschnitt „Photoreduktion“ diskutiert wird.

5.4.2 Elektron–Loch–Paar–Erzeugung

Ein weiterer Effekt ist die Erzeugung von Elektronen–Loch–Paaren. Diese entstehen durch Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband. Die Rekombination ist unterdrückt [81] (siehe auch 2.4.5). Dieser Effekt sollte sich prinzipiell durch eine Änderung der Leitfähigkeit beim Ein– bzw. Ausschalten der Beleuchtung bemerkbar machen. Bei den vorgestellten Messungen ist dies jedoch auf Grund der nicht ausreichenden Zeitauflösung nicht nachzuweisen. Die Abbildungen 4.12 und 4.14 zeigen eine sehr schnelle Reaktion des Widerstandes auf das Abschalten der Beleuchtung, allerdings ist dieser Effekt abhängig von der umgebenden Atmosphäre, in der die Messung durchgeführt wird (synthetische Luft oder Stickstoff). Dies deutet darauf hin, dass höchstens ein kleiner Anteil der Änderung des Widerstandes direkt auf Elektron–Loch–Paar–Erzeugung zurückzuführen ist.

5.4.3 Photoreduktion

Indirekt hat die Paarerzeugung jedoch über die sogenannte Photoreduktion des Indiumoxids, das heißt die Reduktion des Materials allein durch Lichteinstrahlung, starke Auswirkungen auf die Leitwerteigenschaften ($h\nu > 3\text{ eV}$) [119], [120]. Bei der Photoreduktion rekombiniert ein Loch mit einem an der In–O Bindung beteiligten Elektron und führt so zum Aufbrechen dieser Bindung. Der Sauerstoff kann schließlich desorbieren und eine Fehlstelle V_O bleibt zurück. In dieser Arbeit wird diese Fehlstelle als die Ursache für die hohe Elektronenkonzentration angenommen. Ein solches Leitwertverhalten ist ähnlich zu den von Heiland an Zinkoxid–Einkristallen beobachteten Leitwertveränderungen im Ultrahochvakuum [121]. Zinkoxidproben, die zuvor in reduzierender Atmosphäre (Wasserstoff) behandelt wurden, zeigten eine bis zu 4 Größenordnungen höhere Photoleitfähigkeit als Proben, die kurzzeitig mit Sauerstoff in Berührung kamen. Für Indiumoxid wurde die Eindringtiefe der Photoreduktion, das heißt die durch Bestrahlung mit Licht „anreduzierte“ Schichtdicke, zu ca. 10 nm bestimmt [122],[90]. Wie zuvor erwähnt, hat die Desorption von Adsorbaten bedingt durch Beleuchtung Auswirkungen auf die Sensitivität und Dynamik des Sensors. Dies gilt auch für die Photoreduktion. Da die beiden Effekte in dieser Arbeit messtechnisch nicht getrennt werden können bzw. weil davon auszugehen ist, dass es verschiedene Mischformen gibt, wird der Effekt am Beispiel der Photoreduktion beschrieben. Die folgenden Ergebnisse wurden mit porösen Sensoren erzielt, es gibt jedoch keinen Grund für die Annahme, dass der vorgestellte Effekt spezifisch für dieses Material ist.

Die Sensitivität ist hier definiert als der Widerstand bei Gasangebot R_g geteilt durch den Widerstand bei Trägergas-Angebot R_0 :

$$\text{Sensitivität} = \frac{R_g}{R_0} \quad (5.4)$$

Tabelle 5.1 zeigt nochmals die Sensitivitäten der Ozonmessungen bei Raumtemperatur mit und ohne Beleuchtung.

Messung	Sensitivität
1,2 ppm Ozon mit Beleuchtung	353,26
2,4 ppm Ozon mit Beleuchtung	1764,60
1,2 ppm Ozon ohne Beleuchtung	72,20
2,4 ppm Ozon ohne Beleuchtung	62,30

Tabelle 5.1: Sensitivitäten bei 1,2 ppm und 2,4 ppm Ozon mit und ohne LED

Tabelle 5.2 zeigt die zugehörigen Grundwiderstände vor Ozonangebot.

Messung	Grundwiderstand
Ozonangebot mit Beleuchtung	3,3 k Ω
Ozonangebot ohne Beleuchtung	15 M Ω

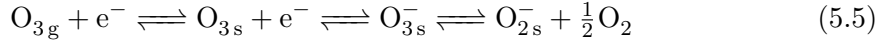
Tabelle 5.2: Grundwiderstände vor Ozonangebot mit und ohne LED-Beleuchtung

Zum einen ist zu erkennen, dass die Sensitivität unter Beleuchtung um den Faktor 5 bzw. 30 für die niedrige bzw. hohe Konzentration gesteigert wird. Zum anderen zeigt das Sensorsignal im beleuchteten Fall eine sehr hohe Dynamik, die Sensitivität ändert sich um den Faktor 5 bei Verdopplung der Ozonkonzentration. Im unbeleuchteten Fall ist hingegen keine Dynamik erkennbar, die Sensitivität nimmt bei Verdopplung der Ozonkonzentration sogar von 72,2 auf 62,3 ab. Dass hier nicht zumindest die Sensitivität wie bei der geringen Konzentration erreicht wird, kann nicht eindeutig geklärt werden. Als mögliche Ursache sind Einlaufeffekte in Betracht zu ziehen. Die Messungen mit der hohen Ozon-Konzentration wurden einige Stunden nach den Messungen mit der geringen Konzentration durchgeführt.

Aus den vorherigen Überlegungen zur Photoreduktion ergeben sich folgende Schlussfolgerungen: Zwischen der im Vergleich zur Diffusion im Gitter schnellen, durch das Licht ausgelösten, Reduktionsreaktion und der Oxidation durch das Ozon stellt sich ein Gleichgewicht ein. Im Folgenden sollen die bei der Oxidation durch Ozon und der Photoreduktion auftretenden Reaktionen näher betrachtet werden.

Für Indiumoxid wird davon ausgegangen, dass bei der Reaktion mit Ozon O_2^- die dominante Sauerstoffspezies bildet [123]. Die Bildung von O_3^- wird von Gurlo et al. nur für Temperaturen unter 150 °C für möglich gehalten. Auch andere Arbeiten, z.B.

zur Photodekomposition von Ozon an Titandioxid, deuten darauf hin, dass auch bei geringeren Temperaturen O_3^- instabil ist [124]. Lediglich eine Arbeit ist bekannt, in der es gelungen ist auf einer Metalloxidoberfläche (Ceroxid) O_3^- bei einer Temperatur von unter 65 °C nachzuweisen [125]. Es ergibt sich folgende Gleichung für die Chemisorption an der Indiumoxidoberfläche:

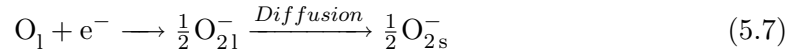


Der Index g steht für ein Molekül in der Gasphase, s beschreibt ein Molekül auf der Oberfläche. Der chemisorbierte Sauerstoff wiederum dissoziiert und wird in das Kristallgitter eingebaut.

Bei der Photoreduktion findet eine Erzeugung von Ladungsträgern statt:



Die so entstandenen Elektronen im Leitungsband (cb) können nun über folgende Reaktion zu einer Reduktion des Indiumoxidgitters führen:



Dabei steht der Index l für den im Gitter befindlichen Sauerstoff. Zusätzlich zur Entfernung von Sauerstoff aus dem Gitter können die bei der Ladungsträgererzeugung (siehe Gleichung 5.6) im Valenzband (vb) entstandenen Löcher (h_{vb}^+) direkt mit den an der Adsorbatbindung beteiligten Elektronen rekombinieren. So führt Beleuchtung unter Ozonangebot zu einer verminderten Oxidation z.B. über folgende Reaktion:



Für die Reaktion des Sensors bei Ozonangebot unter Beleuchtung ist im speziellen der letzte Mechanismus von Bedeutung. Durch diesen kann die beobachtete Verringerung der maximalen Reaktion des Sensors von ca. 1,2 GΩ auf ca. 1,2 MΩ, also um 3 Größenordnungen, erklärt werden. Diese ergibt zusammen mit der Absenkung des Grundwiderstandes von 4 Größenordnungen eine um 1 Größenordnung erhöhte Sensitivität bei Bestrahlung des Sensors mit blauem Licht im Vergleich zum nicht bestrahlten Sensor (siehe Tabelle 4.4). Ohne Beleuchtung ist das Gleichgewicht zwischen Oxidation durch Ozon und Reduktion stark (fast vollständig) in Richtung Oxidation verschoben. Durch Diffusion verteilt sich der Sauerstoff im Gitter. Das Gleichgewicht stellt sich also zwischen Oxidation der Oberfläche und Diffusion im Volumen ein:



Der Gittersauerstoff O_1 kann dann über Zwischengitterplätze bzw. Fehlstellen im Indiumoxidgitter diffundieren. Diese Diffusion im Volumen ist aber deutlich langsamer

als die Oxidation durch das Ozon. Es kommt deshalb zu einer Absättigung der Oberfläche. Im speziellen Fall des mesoporös strukturierten Materials liegt der eigentliche Grund für die Absättigung der Oberfläche wahrscheinlich darin, dass das Volumen bereits nach sehr kurzer Zeit mit der Umgebung im Gleichgewicht steht. In jedem Fall jedoch hat diese Absättigung der Oberfläche eine verringerte Dynamik der Sensorreaktion zur Folge. Eine Verdopplung der Ozonkonzentration führt im hier dargestellten Experiment zu einer um 10 verringerten Sensitivität. Somit ist der Sensor bei der Konzentration von 1,2 ppm bereits abgesättigt. Wenn der Sensor jedoch beleuchtet wird, verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Reduktion. Erhöhung der Ozonkonzentration führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung Oxidation, jedoch in den betrachteten Konzentrationsbereichen nur so gering, dass der Widerstand des Sensors immer noch 3 Größenordnungen geringer ist als im unbeleuchteten Fall. Der überproportionale Anstieg der Sensitivität (von 353,26 bei 1,2 ppm auf 1764,60 bei 2,4 ppm Ozon) bei beleuchtetem Sensor kann hier nicht erklärt werden. Da die Sensitivität sehr stark vom Grundleitwert abhängt und der relative Fehler bei einem Grundleitwert von ca. 3 k Ω groß sein kann, könnten eventuell Messungenauigkeiten für diesen Anstieg verantwortlich sein.

Einfluss der Mesostruktur Messungen mit mesoporösem Material unter UV-Beleuchtung in Stickstoff bei Raumtemperatur zeigen (siehe Abbildung 4.13) einen starken Abfall des Widerstandes der mesoporösen Schicht. Die Besonderheit ist, dass dieser Effekt sehr lange anhält (nach dem 4. Bestrahlungs- und Relaxations-Zyklus über 30 Stunden) und zudem akkumulierenden Charakter besitzt. Der 2. Zyklus zeigt noch einen deutlichen Anstieg des Widerstands innerhalb von ungefähr 20 Stunden, nach dem 3. Zyklus ist dieser Anstieg innerhalb der Messdauer jedoch nicht mehr zu erkennen. Dass eine Relaxation auch nach diesem Zyklus erfolgt, zeigt der Beginn des 4. Zyklus. Dieser startet ca. 14 Stunden später bei einem Schichtwiderstand von über 20 k Ω . Dieses Beleuchtungsexperiment in synthetischer Luft (siehe Abbildung 4.11) zeigt diesen persistenten Effekt nicht. Die Relaxation ist dabei nach weniger als 5 Stunden abgeschlossen. Auch nach mehrfacher Bestrahlung in synthetischer Luft ergibt sich kein signifikanter Unterschied im Relaxationsverhalten.

Dies scheint prinzipiell nicht ungewöhnlich, da unter Stickstoffatmosphäre der Rückreaktionsweg, d.h. die Oxidation des Indiumoxids durch Sauerstoff, entfällt. Dennoch ist dieses Verhalten beim unporösen Material nicht zu beobachten. Die Messungen mit unporösem Material zeigen eine Relaxation des Leitwerts nach Bestrahlung sowohl in Stickstoff als auch in synthetischer Luft. Die Zeit, bevor z.B. ein polykristalliner Film nach UV-Bestrahlung (365 nm, 3,4 eV) bei Raumtemperatur an Luft wieder von einem hoch leitfähigen Zustand in den normalen Zustand relaxiert, liegt in der Größenordnung einiger Stunden [126]. Messungen von unporösem Material unter UV-Beleuchtung in synthetischer Luft (siehe Abbildungen 4.15) und in Stickstoff (siehe Abbildung 4.15) bestätigen dieses Bild. Prinzipiell verhält sich das unporöse

Material unter beiden Atmosphären ähnlich, es kommt während der Beleuchtung zu einem Abfall des Widerstandes und nach Abschalten der Beleuchtung zu einem relativ schnellen Anstieg. Der Wert auf den der Widerstand nach der Beleuchtung ansteigt ist deutlich geringer als der Startwert. Auch dieser Effekt ist persistent. Im Detail sind deutliche Unterschiede zwischen den Messungen zu erkennen. Unter synthetischer Luft ist bereits nach den 5 Stunden Beleuchtung ein Einlaufen des Widerstandes zu beobachten (Zeitkonstanten für die Einlaufprozesse 15 Minuten und 3,25 Stunden). Unter Stickstoff ist auch nach 10 Stunden keine Einstellung eines stabilen Widerstandes erkennbar (Zeitkonstanten für die Einlaufprozesse 1,25 und 12 Stunden).

Die Berücksichtigung der unterschiedlichen morphologischen Eigenschaften der mesoporösen und der unporösen Variante des Indiumoxids führen auf ein einfaches Erklärungsmodell für dieses scheinbar widersprüchliche Verhalten. Die mesoporösen Proben weisen Wandstärken von weniger als 10 nm auf. Damit erfolgt eine Photoreduktion im gesamten Volumen. Ausgehend von dieser kompletten Photoreduktion des mesoporösen Materials in Kombination mit dem Vorschlag von Lany et al., dass ein optisch anregbarer, metastabiler und leitender Zustand der Sauerstoff-Fehlstellen existiert, ergibt sich ein konsistentes Bild (siehe auch Grundlagenteil 2.4.5 oder [81]). Das komplette Volumen des Materials wird anreduziert und die Sauerstoff-Fehlstellen bzw. die zugehörigen Elektronen werden angeregt und tragen so zur Leitwerterhöhung dauerhaft bei. Da die Körner des unporösen Materials einen Durchmesser von ca. 40 nm besitzen, wird ein großer Bereich der Körner nicht direkt durch die Beleuchtung reduziert. Ein Kern von ca. 20 nm Durchmesser wirkt im Prinzip als Sauerstoffreservoir für die Randbereiche. Dadurch benötigt die Gleichgewichtseinstellung im Vergleich zum mesoporösen Material sehr lange, da neben dem relativ schnellen Photoreduktionseffekt Diffusion des Sauerstoffs im Indiumoxidgitter eine Rolle spielt. Abbildung 5.6 zeigt schematisch den Vergleich von porösem und unporösem Material.

Effekte mit einer wie zuvor beschriebenen lang anhaltenden Widerstandsverringerungen finden sich in der Literatur unter dem Sammelbegriff der *persistent photoconductivity* (PPC). Neben dem hier vorgestellten Indiumoxid ist ein akkumulierender Effekt bei Bestrahlung z.B. auch beim Zinkoxid nachgewiesen worden. Auch hier wird die persistente Leitwerterhöhung auf eine Photoreduktion des Materials zurückgeführt [127].

5.4.4 Sauerstoffdiffusion

Zusätzlich zu den Auswirkungen auf den Widerstand beeinflusst der Sauerstoffgehalt des Indiumoxidgitters auch die Diffusion des Sauerstoffs im Gitter. Im anreduzierten Fall wird der Sauerstofftransport beschleunigt [128],[116],[110]. Der Transport erfolgt dann über die Fehlstellen V_O , ohne zu einer starken Deformation des Indiumoxidgitters zu führen.

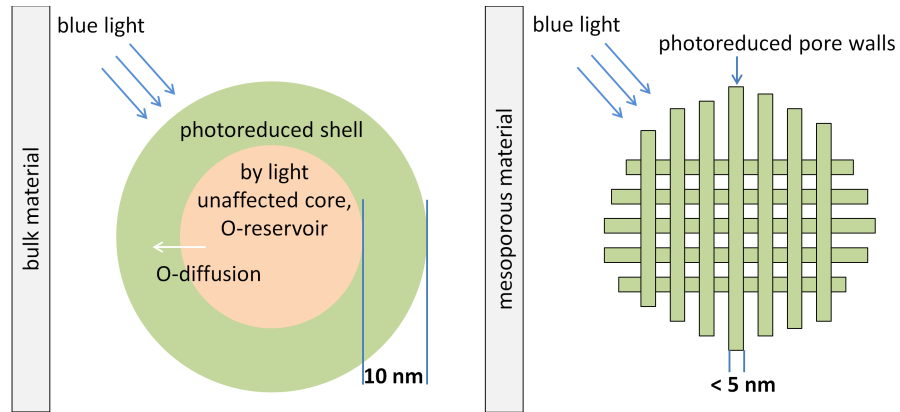


Abbildung 5.6: Schemadarstellung der Photoreduktion für unporöses Material (links) und mesoporöses Material (rechts); im unporösen Fall spielen zusätzlich Diffusionsprozesse aus dem von der Photoreduktion nicht betroffenen Kern eine Rolle.

Einfluss der Mesostruktur Messungen der Reaktion des mesoporösen Materials auf Ozon zeigen verschiedene Zeitkonstanten für die Reaktion bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 4.18). Tabelle 5.3 zeigt die ermittelten Zeitkonstanten. Für die Reaktion auf 1,2 ppm Ozon lässt sich eine Zeitkonstante für den Reaktionsprozess bestimmen. Diese wird der Gleichgewichtseinstellung über Diffusion von Sauerstoff im Gitter zugeordnet. Wird die Probe mit der LED beleuchtet, lassen sich zwei Effekte beobachten. Zum einen tritt ein weiterer Prozess mit einer kurzen Zeitkonstante auf, der einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Photoreduktion und Oxidation der Oberfläche durch Ozon zugeordnet werden kann (siehe vorheriger Abschnitt). Zum anderen verkürzt sich der ohne Beleuchtung sichtbare Prozess um den Faktor 4. Diese Verkürzung kann auch bei Angebot höherer Konzentrationen beobachtet werden (siehe Ergebnisteil, Tabelle 4.5).

Konz.	LED	Richtung	$\tau 1[s]$	$\tau 2[s]$	Amp. 1[Ω]	Amp. 2[Ω]
1,2 ppm	aus	↗	898,55	-	$-1,19 \cdot 10^9$	-
	an	↗	34,52	207,23	$-0,54 \cdot 10^6$	$-0,49 \cdot 10^6$

Tabelle 5.3: Zeitkonstanten der Ozonreaktion auf 1,2 ppm bei Raumtemperatur mit und ohne Beleuchtung

Die im folgenden präsentierte, grafische Darstellung 5.5 zeigt den Zugang einer Pore (*pore mouth*). Abbildung 5.7 zeigt die Situation schematisch. Der im Folgenden betrachtete Ausschnitt ist rot markiert. (Das Bild 5.5 stellt die Reaktion auf Ozon im beleuchteten Fall dar.)

Gezeigt werden die verschiedenen zuvor beschriebenen Prozesse für die Ozonreaktion

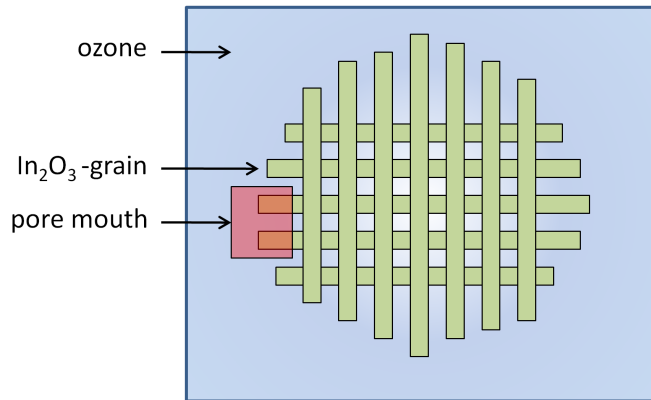


Abbildung 5.7: Schema eines mesoporös strukturierten Indiumoxid-Korns; der rote Ausschnitt wird auf folgenden Seiten für die nähere Betrachtung der Mechanismen herangezogen.

bei Raumtemperatur unter Beleuchtung. Zusätzlich zu den verschiedenen Prozessen sind die den Prozessen zugeordneten Zeitkonstanten eingetragen (siehe Tabelle 4.5). Für die nachfolgende Betrachtung interessiert nur τ_2 , die Zeitkonstante für die Einstellung des Diffusionsgleichgewichts bei verschiedenen Konzentrationen (siehe Tabelle 5.4).

Konz.	LED	Richtung	τ_2 [s]	Amp. 2[Ω]
1, 2 ppm	X	↗	207, 23	$-0,49 \cdot 10^6$
2, 4 ppm	X	↗	99, 99	$-2,07 \cdot 10^6$

Tabelle 5.4: Diffusionszeitkonstante der Reaktion auf Ozon mit Beleuchtung für 1, 2 ppm und 2, 4 ppm

Wie zu erkennen ist, halbiert sich die Zeitkonstante für die Einstellung des Gleichgewichts bei Verdopplung der Konzentration. Um dieses Verhalten zu verstehen, wird im Folgenden eine Abschätzung der möglichen Adsorbatplätze auf der Oberfläche angeführt. Diese Abschätzung nach Weisz gilt jedoch nur, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Die Volumendotierung und damit die Ladungsträgerkonzentration ist konstant
- Die Raumladungszone, die sich auf Grund der Oberflächenadsorbate ausbildet, ist kleiner als die Dicke des Halbleiters

Da die Abschätzung eine obere Grenze der möglichen Oberflächenplätze angeben soll und sich durch Ozonbehandlung die Volumendotierung mit Elektronendonatoren durch Oxidation des Materials verringern wird, kann die erste Bedingung als erfüllt

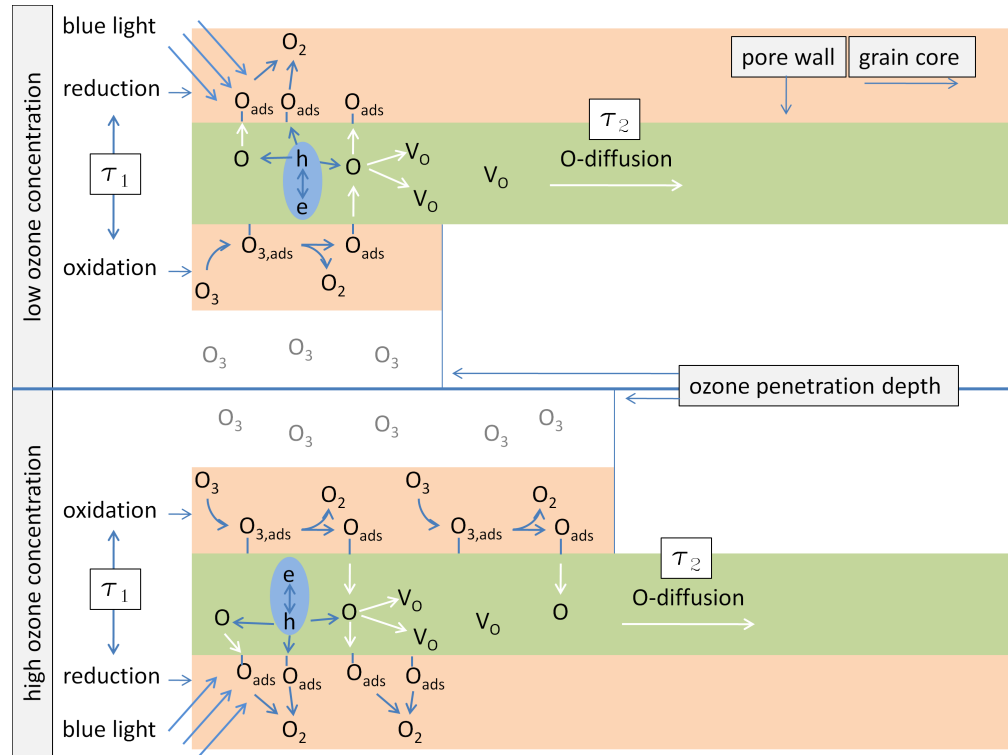


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Reaktion des mesoporösen Indiumoxids für 2 verschiedene Konzentrationen Ozon bei Beleuchtung mit blauem Licht; die Reduktion durch das Licht findet an der gesamten Oberfläche statt, die Oxidation durch das Ozon ist jedoch auf Grund der hohen Reaktivität und der Zahl der Oberflächenplätze auf einen bestimmten Bereich begrenzt (*ozone penetration depth*, siehe Text).

angesehen werden. Die Ausdehnung der Raumladungszone ist stark abhängig von der Ladungsträgerkonzentration im Volumen des betrachteten Materials. Diese ist für das hier betrachtete Material nicht bekannt, die Literaturwerte enthalten eine große Breite an Angaben, so dass die daraus abgeschätzte Dicke der Verarmungsrandschicht Werte von ca. 1 nm bis hin zu 30 nm annehmen kann. Für eine genauere Darstellung wird auf den zweiten Teil der Diskussion verwiesen. Für die Abschätzung einer oberen Grenze der Adsorbatplätze wird von einer hohen Ladungsträgerkonzentration ausgegangen. Diese ermöglicht eine maximale Belegung der Oberfläche und die Raumladungszone erstreckt sich nicht über das ganze Material (Dicke der Porenwände ≈ 5 nm). Deshalb kann auch die zweite Bedingung im Rahmen dieser Abschätzung als erfüllt angesehen werden. Es ergibt sich also nach Weisz folgende Zahl der möglichen Adsorbate auf der Oberfläche

eines Festkörpers [129]:

$$N_0 = \sqrt{\frac{\epsilon}{2\pi e} E_0 n_D} \quad (5.10)$$

mit $E_0 = \alpha - \phi$ (mit der Austrittsarbeit des Halbleiters ϕ und der Elektronenaffinität α des Adsorbats). Die Affinität von Sauerstoff beträgt 6,5 eV und die Austrittsarbeit liegt im Bereich von 5 eV (siehe Abschnitt 2.4.7). Damit ergibt sich eine obere Grenze von $1,15 \cdot 10^{15}$ möglichen Plätzen pro m^2 . Bei einer Oberfläche von z.B. $73 \text{ m}^2/\text{g}$ für das aus dem SBA abgeformte In_2O_3 ergibt sich für die Zahl der möglichen Adsorbate $83,95 \cdot 10^{17}/\text{g}$ und zu $2,09875 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$.

Bei einer Ozonkonzentration von 1 ppm befinden sich bei einer Temperatur von 25 °C in einem Volumen von 1 cm^3 :

$$n_{\text{Ozon}} = N_A / 24,5 / 1000 / 1 \cdot 10^6 = 2,46 \cdot 10^{13} \quad (5.11)$$

Ozonmoleküle. Mesoporöses In_2O_3 (M- In_2O_3 -SBA15) hat ein Porenvolumen von $0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$. Somit kommen in erster Näherung $6,4 \cdot 10^{12}$ Ozonmoleküle auf ein Gramm Material. Mit einer maximal möglichen Zahl der Plätze von $83,95 \cdot 10^{17}/\text{g}$ besteht für das mesoporöse Material immer noch eine ausreichende Zahl freier Adsorbatplätze zur Verfügung, selbst mit der Annahme, dass nur 1% belegt wird. Dies bedeutet aber auch, dass bei dieser geringen Konzentration eines sehr reaktiven Gases ein starker Konzentrationsgradient innerhalb einer Pore entsteht. Die Partikel kommen nur im Außenbereich mit Ozon in Berührung. Deshalb ist das Zeitverhalten auch durch die Diffusion des Sauerstoffs im Material bestimmt und ändert sich mit der Konzentration. Verdopplung der Konzentration führt zu einer Erhöhung der Eindringtiefe ins Korn und es verringert sich so die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung. Dies ist in Abbildung 5.8 als *ozone penetration depth* dargestellt. Prinzipiell könnte τ_2 auch die Diffusion des Ozons in die Pore beschreiben. Dagegen spricht allerdings, dass dieser Prozess durch Beleuchtung sehr stark beschleunigt wird.

5.5 Vergleich mit anderen, Indiumoxid-basierten Sensoren

In der Literatur sind verschiedene andere Verfahren zur Herstellung von Indiumoxidschichten für die Sensorik bekannt. Nachfolgend sollen einige dieser Verfahren mit dem hier betrachteten Material verglichen werden. Zwar wurden in dieser Arbeit keine speziellen Optimierungen hinsichtlich der Ozonempfindlichkeit des Materials vorgenommen, doch aus den bereits vorgestellten Daten lässt sich ein Vergleich ziehen.

Bei der sogenannten RGTO-Methode (*rheotaxial growth and thermal oxidation*) wird zuerst eine metallische Schicht auf ein Substrat aufgesputtert und anschließend durch thermische Behandlung in Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Auf diese Weise

entstehen poröse Filme mit einer im Vergleich zu kompakten Schichten um den Faktor 1000 erhöhten Oberfläche mit typischen Dicken zwischen 50 und 200 nm [130]. Messungen mit solchen RGTO-Schichten aus Indiumoxid zeigen eine sehr viel längere Ansprechzeit auf Ozonangebote [131] selbst bei hoher Temperatur von 400 °C. Diese liegt im Bereich von Stunden, wohingegen die hier vorgestellten mesoporösen Schichten selbst ohne Beleuchtung Ansprechzeiten im Bereich einiger 10 Minuten besitzen. Werden die mesoporösen Proben beleuchtet, sinken die Ansprechzeiten sogar auf wenige Minuten. Der große Unterschied zwischen den RGTO-Filmen und den hier vorgestellten Proben ist die sehr viel höhere Porosität der Mesostrukturen und das damit verbundene hohe Oberflächen-zu-Volumenverhältnis. Die Porosität der RGTO-Filme ist in der Literatur nicht genau quantifiziert. Die Daten beruhen auf Abschätzungen aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen. In diesen Aufnahmen ist eine Inselbildung nach Oxidation der Filme zu erkennen und an Hand der Inselgrößen wurde die Oberfläche abgeschätzt. Da Metallfilme auf Grund der gerichteten Bindungen immer dicht aufwachsen, ist mit keiner zusätzlichen Mesostruktur zu rechnen. Dies bestätigen auch die Arbeiten von Atashbar et al. [132]. Der Vergleich von porösen im Sol-Gel-Verfahren hergestellten Indiumoxidschichten mit gesputterten Dünnschichten zeigt eine bis zu 20 mal geringere Sensitivität im Konzentrationsbereich bis 85 ppb für die Dünnschichten. Die Autoren führen diesen Unterschied ebenfalls auf die geringere Porosität der gesputterten Filme bzw. deren geringere spezifische Oberfläche zurück, ohne diese jedoch mit Messungen zu belegen. Zusätzlich wird die Sensitivität auf Ozon auch durch Verringerung der Kristallitgröße gesteigert [133]. Dies entspricht den Ergebnissen, die schon für andere Sensormaterialien wie z.B. Zinndioxid mehrfach gemessen wurden [134]. Somit ist ein Verfahren, welches zumindest in einer Dimension stark beschränkte Kristallitgrößen erzeugt, besser geeignet, um die Sensitivität zu maximieren. Dieser Gedanke, der auch den Kern dieser Arbeit darstellt, wurde in jüngeren Arbeiten an Indiumoxid Nanowires weitergeführt [135]. Diese *nanowires* zeigen, ähnlich wie die hier vorgestellten Proben, ebenfalls ein hohes Aspektverhältnis in der Kristallitgröße. Ein Vergleich dieser *Nanowires* mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm mit *microwires* mit einem Durchmesser von ca. 500 nm ergibt eine um den Faktor 5 gesteigerte Sensitivität für die Nanodrähte.

Zusätzlich zur Optimierung der morphologischen Parameter bezüglich der Gassensitivität bietet im speziellen bei der Ozondetektion die Beleuchtung des Sensormaterials die Möglichkeit, Raumtemperatursensorik zu ermöglichen. Da Ozon sehr reaktiv ist und bereits bei Raumtemperatur in der Lage ist, Indiumoxids zu oxidieren, kann eine gezielte Photoreduktion des Materials unter anderem dazu verwendet werden, die Sensitivität des Sensors zu steigern [133]. Diese Beobachtung konnte auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Beleuchtung des Sensors erhöhte die Sensitivität um den Faktor 5 (siehe Tabelle 5.1).

Wang et al. nutzen dies, um in einem auf die Ozonsensorik optimierten Aufbau die Sensitivität zu steigern [136]. Die Lichtquelle in Form einer Leuchtdiode dient gleichzeitig

als Substrat. Als sensitive Schicht wird eine 15 bis 20 nm dicke Schicht mit amorphem Indiumoxid verwendet. Auch diese Schichten sind sehr dicht, so dass wiederum keine Penetration der Schicht durch das Analytgas möglich ist.

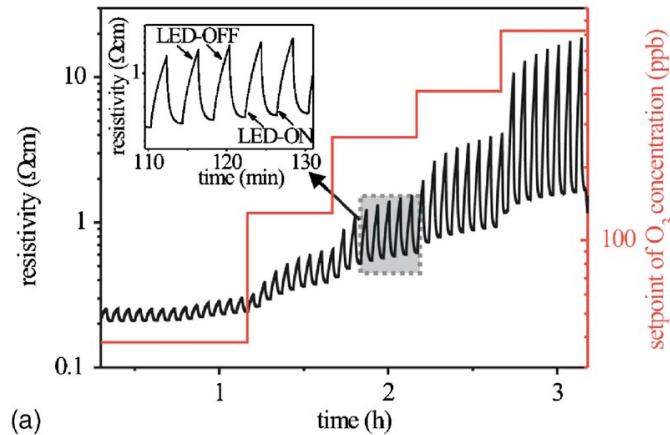


Abbildung 5.9: Ozonreaktion des Indiumoxidfilms integriert auf einer UV-LED. Die LED wird moduliert betrieben, d.h. sie wird alle 2 Minuten an- und wieder abgeschaltet [136].

Abbildung 5.9 zeigt eine Messung von Wang. Der gemessene Konzentrationsbereich geht von 40 ppb bis zu 800 ppb. Der Sensor wird mit modulierter LED betrieben. Als Anstiegszeit wird ca. 8 Minuten angegeben. In der vorliegenden Arbeit werden ohne spezielle Optimierungen des Betriebsmodus z.B. der LED bei einer Konzentration von 1,2 ppm Anstiegszeiten von 3 Minuten erreicht. Wichtiger als eine Steigerung der Sensitivität auf Ozon, die auch ohne Beleuchtung bereits hoch ist (hier ≈ 70 bei 1,2 ppm), ist die Verkürzung der Ansprech- und Regenerationszeiten (siehe vorheriger Abschnitt). Die hier präsentierten kurzen Ansprech- und Regenerationszeiten für Ozonmessungen im Konzentrationsbereich von 1 ppm bei Raumtemperatur sind bisher nach Wissen des Autors noch mit keiner anderen Präparations- und Messmethode auf Basis einer Indiumoxid-Wirkschicht erreicht worden.

Nachfolgend sind die Vorzüge der mit mesoporösem Indiumoxid hergestellten Sensoren noch einmal aufgelistet:

- Laterale Abmessung der Indiumoxid-Kristallite im Bereich weniger Nanometer
- Gute Zugänglichkeit der Kristallite durch geordnete Mesoporen in den Primärpartikeln
- Gute Zugänglichkeit der großen Primärpartikel ($d \approx 300 \text{ nm}$) auf Grund der Interpartikulären Porosität mit Porengrößen im Bereich von 45 nm

Durch die gute Zugänglichkeit wird gewährleistet, dass das Ozon die komplette Wirkschicht des Sensors durchdringen kann. Durch die lateralen Abmessungen der Kristallite ist die Sensitivität durch die schnell erfolgende, vollständige Verarmung an Ladungsträgern stark erhöht im Vergleich zu Schichten, wie sie zu Beginn dieses Abschnitts vorgestellt wurden. Zusätzlich ermöglichen diese Strukturgrößen eine komplette Photoreduktion des Sensormaterials, da die Dicke unterhalb der Eindringtiefe des verwendeten Lichtes liegt.

Ein weiterer wichtiger Faktor für die schnellen Ansprechzeiten ist die Art der Signalauslesung. Dieser Punkt wird im nächsten Abschnitt kurz diskutiert, eine detaillierte Beschreibung dieses Effektes ist Gegenstand weiterer Untersuchungen und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

5.6 Dicke der Verarmungszone, Debye-Länge

Zur Berechnung der Abschirmlänge wird die Ladungsträgerkonzentration und die relative Permittivität des Materials benötigt. Da diese Daten für das in dieser Arbeit beschriebene Material noch nicht bestimmt wurden, werden im Folgenden Literaturwerte für die Abschätzung verwendet. Wichtig ist, dass die Strukturparameter der betrachteten Proben in relevanten Bereichen möglichst ähnlich den in dieser Arbeit betrachteten Materialien sind. Die Daten wurden bereits im Abschnitt 2.4 dargestellt. Die Debye-Länge für einen unkompenzierten Halbleiter, d.h. es existiert nur ein Donator oder Akzeptor, ist wie folgt definiert:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon_s k T}{e^2 n_b} \right)^{1/2} \quad (5.12)$$

mit der Permittivität des Halbleiters ϵ_s , der Boltzmann-Konstante k , der absoluten Temperatur T und der Ladungsträgerkonzentration des Bulkmaterials n_b . Nach Schottky beträgt die Dicke der Verarmungszone [137]:

$$w = \left[\sqrt{\frac{2eV_B}{k_B T}} \right] L_D \quad (5.13)$$

Oprea et al. schätzen für das im Sol-Gel-Verfahren hergestellte Material die Dicke der Verarmungsrandschicht auf ca. 30 nm ab ($n_b = 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $V_B = 50 \text{ mV}$) [103]. Die Abschätzung vernachlässigt jedoch die Möglichkeit der Ladungskompensation durch Akzeptoren im Indiumoxid. Übertragen auf die mesoporösen Indiumoxide bedeutet die Abschätzung von Oprea bzgl. der Verarmungsrandschichtdicke, dass die Porenwände des Materials unter normalen Betriebsbedingungen vollständig verarmt sind. Somit wird die Leitfähigkeit der sensitiven Schicht nicht durch die Korngrenzen bestimmt, sondern durch die Ladungsträgerkonzentration im gesamten Volumen.

Die Abschätzung mit Ladungsträgerkonzentrationen, wie sie in dünnen Filmen von Indiumoxid zu finden sind (diese liegen bis zu 3 Größenordnungen oberhalb der für die von Oprea gemessenen, im Sol-Gel-Verfahren hergestellten, Proben, siehe Abschnitt 2.4), ergeben Debye-Längen von ca. 0,5 nm und mit der zuvor von Oprea et al. präsentierten Abschätzung für die Dicke der Verarmungszone 1 nm. Diese Werte konnten jedoch im Experiment zumindest für dickere Indiumoxidfilme nicht bestätigt werden. Eine untere Grenze wurde mit Hilfe von Photoemissionsmessungen ermittelt. Diese Methode ermöglicht Untersuchungen bis 1 nm Tiefe. In diesem Bereich wird eine konstante Verschiebung des Fermi-niveaus beobachtet [109]. Dies bedeutet, dass die Bandverbiegung noch deutlich tiefer in das Material hineinreichen muss. Klein et al. führen diese Diskrepanz zwischen der experimentellen Beobachtung mit dem Modell auf eine Inhomogenität in der Dotierung in Form von Schwankungen der Stöchiometrie des Indiumoxids zurück. Eine solche Inhomogenität ist jedoch bei den mesoporösen Proben auf Grund der geringen Strukturbreiten nicht zu erwarten.

Auch die untere Grenze für die Ausdehnung der Verarmungszone deutet darauf hin, dass sich die betrachteten mesoporösen Indiumoxide mit Strukturbreiten von weniger als 5 nm bei Raumtemperatur ohne Beleuchtung nahe der vollständigen Verarmung an freien Ladungsträgern befinden. Der Grundwiderstand bei den Ozonmessungen ist mit ca. 15 M Ω sehr hoch. Dies kann jedoch auch die Folge einer sehr hohen Schottky-Barriere an den Korngrenzen sein. Ein weiteres Indiz ist die fehlende Dynamik bei den Ozonmessungen bei Raumtemperatur, bzw. die Steigerung eben dieser Dynamik durch Beleuchtung. Wie zuvor schon beschrieben wird die fehlende Dynamik auf eine Absättigung der Oberflächenplätze zurückgeführt. Erst die Beleuchtung mit blauem Licht und die damit verbundene Elektronen-Loch-Paar-Erzeugung führt zu einer Steigerung der Dynamik. Dieser Punkt kann jedoch mit den vorliegenden Daten nicht abschließend geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

5.7 Auswirkungen des Messverfahrens

Wie zuvor bereits erwähnt, hat die Art des Ausleseverfahrens starken Einfluss auf das Sensorsignal. Abbildung 4.17 und Abbildung 4.20 zeigen Ozonmessungen mit dem gleichen Sensor (M-In₂O₃-SBA15) im gleichen Konzentrationsbereich (1,2 ppm) und bei gleicher Temperatur (Raumtemperatur) sowohl mit als auch ohne Beleuchtung durch eine blaue LED. Der Unterschied besteht lediglich bei der verwendeten Messmethode. In einem Fall kommt ein Logarithmierverstärker zum Einsatz (siehe Abschnitt 3.3.5), der auf Grund seiner Funktionsweise mit konstanter Messspannung arbeitet (siehe Abschnitt 3.3.5). Diese Messspannung kann zu einem ionischen Transport des Sauerstoffs im Gitter führen. Durch die lokal veränderte Sauerstoffkonzentration und die damit verbundene geänderte Ladungsträgerkonzentration kommt es dabei zu Umladungseffekten auf der Oberfläche. Im Fall von Zinndioxid wurde gezeigt, dass dieser Effekt dazu genutzt werden kann, die Selektivität eines Sensors durch gezielte Erzeugung eines solchen Ungleichgewichts zu optimieren [138]. Untersuchungen am Indiumoxid bestätigen dort die Existenz vergleichbarer Effekte. Die Elektromigration von chemisorbiertem Sauerstoff wird für Drifteffekte des Leitwerts von sensitiven Schichten aus In₂O₃ verantwortlich gemacht [139].

In Umkehrung bedeutet dies, dass eine Änderung der Belegung der Oberfläche mit Sauerstoff bei konstanter Messspannung einen Ungleichgewichtszustand zur Folge hat. Geschieht die Belegung nicht gleichmäßig, sondern bilden sich z.B. durch Porensysteme bedingt Gradienten (z.B. können bei den hier betrachteten mesoporösen Materialien Randbereiche der porösen Körner stärker belegt sein als die Kernbereiche), so wird der Gleichgewichtszustand durch Migrationseffekte bzw. Sauerstofftransport im Gitter wiederhergestellt. Da diese Effekte, wie zuvor beschrieben, langsam ablaufen, ist dies eine mögliche Erklärung für die beobachtete langsame Reaktion und Rückreaktion des mesoporösen Indiumoxidsensors bei konstant anliegender Messspannung.

Durch den Betrieb der Sensoren mit gepulster Messspannung werden solche Polarisations- und Migrationseffekte weitgehend vermieden. Bei den Messungen dieser Arbeit wurde jeweils ein Messwert pro Sekunde erfasst, die Messzeit betrug dabei maximal 100 ms. Die übrige Zeit ist die sensitive Schicht geerdet, d.h. es liegen keine äußeren Potentiale über der Schicht an. Die detaillierte Untersuchung des Einflusses der Messspannung war jedoch nicht Kernpunkt der hier vorgestellten Untersuchungen und wird in weiteren Arbeiten zu behandeln sein.

Anhang A

Untersuchung Pd–Alterung EXAFS/XANES

A.1 Aim of the proposed experiment and description of the scientific background

In this project two closely related problems regarding the fundamental understanding of basic interactions on resistive semiconductor gas sensors are to be investigated. These interactions are crucial for the sensors' reliability and long term stability and, thus, essential for many (commercial) applications. The investigation comprises ordered mesoporous as well as non ordered porous SnO_2 films loaded with various noble metal clusters; such systems are frequently used as gas sensors. Mainly we plan to compare Pd- and Pt-based catalysts and to model their different behaviour. As for practical purposes we aim to investigate the mechanism of ageing (due to oxidation) in Pd loaded sensing layers.

A.1.1 Working principle of resistive semiconductor gas sensors

The working principle of resistive semiconducting gas-sensors is based on the conductance change of a semiconductor (e.g. SnO_2) on exposure to gas. The sensing layer of a thick film sensor is a granular structure of nanosized grains with a typical size of ca. 10 nm or nanoporous grains with pore diameters of 5 – 10 nm.

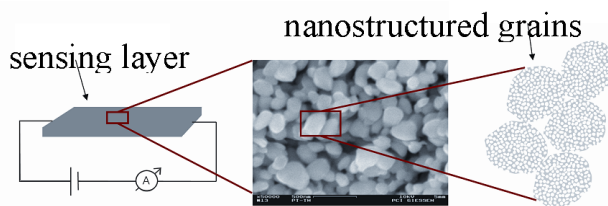


Abbildung A.1: Hierarchical structure of a resistive semiconducting gas sensor

Since the interaction of the gas with the semiconductor is a surface effect a high surface to volume ratio is expected to enhance the conductance change of the film. In ambient air surface oxygen leads to trapping of conduction electrons close to the surface. A depletion layer is formed. Between two neighbouring grains a Schottky barrier builds up and leads to an increase of the resistance of this grain-to-grain contact. The exposure to a reducing gas leads to partial reduction of the surface, resulting in a thinner depletion layer and a decrease of the resistance.

A.1.2 Sensitivity enhancement by catalyst clusters

The commonly used sensing materials like SnO_2 , Ga_2O_3 or WO_3 usually do not show sufficient reactivity to stable target gases like methane. A strategy to avoid this problem

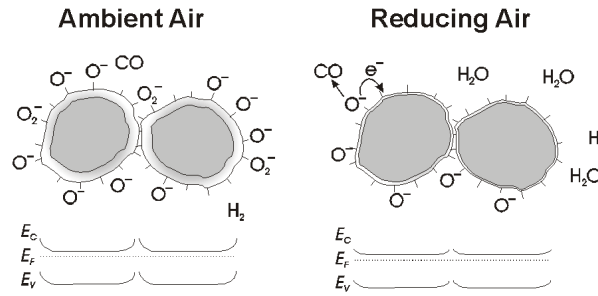


Abbildung A.2: Schematic of two grains in contact at different ambient conditions. The bulk (grey) is assumed to be conducting, the white area is the so called depletion layer. The resistance of this contact raises with the thickness of the depletion layer.

is the impregnation of the sensing layers with noble metal catalysts, which often enhances the sensitivity by more than one order of magnitude. Even though this effect has been subject to extensive research, it is still not entirely understood. Two distinct models exist for an explanation: For some kinds of clusters, especially Pd, an electronic interaction with the main sensing material is considered. Since the catalyst clusters are oxidised, a depletion zone is formed around them and therefore the conductance of the grain changes. The oxidised noble metal acts as a electron donor or acceptor. For other types of clusters, Pt in particular, a chemical interaction with the main sensing material is being discussed. The target molecules are activated on the Pt cluster surface and a spill-over process takes place. The activated species changes the amount of adsorbed oxygen on the sensing material, which leads to a change of conductance of the sensing layer. An apparent difference between these two models is the redox behaviour of the respective noble metal, which may serve as a probe for spectroscopic (XAS) investigation.

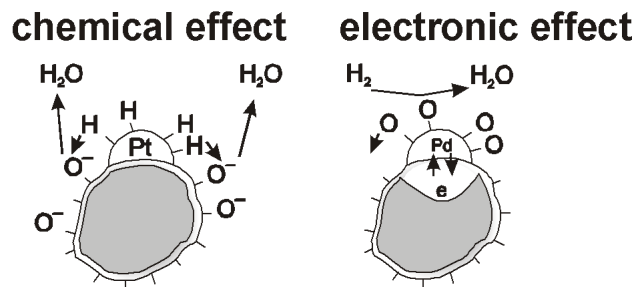


Abbildung A.3: Left: Pt-cluster, chemical effect; right: PdO-Cluster, electronic effect

A.1.3 Ageing of the sensing layers

Special types of methane sensors based on SnO_2 contain high amounts of Pd (3 – 5 weight-%), sufficient for the decomposition of the relatively stable methane molecules even at temperatures as low as 350 °C. These types of sensors are presently being subject to elaborate investigation at our institutes [140]. As with all sensors, these materials have a tendency to age, i.e. their sensitivity decreases during long-term usage, which makes it necessary to replace or re-activate them by a reduction procedure after a year. A model to explain this effect is related to the oxidation state of the Pd clusters [141]. When the sensors are newly prepared, the Pd clusters are in a metallic state. This causes dissociative adsorption of the methane at the clusters and a spill-over effect of the activated species, which leads to the desired strong changes in film conductivity. Subsequent oxidation of the clusters leads to a decrease in the sensitivity, since the oxidised species do not show the spill-over effect [142]. Furthermore, the electronic effect is also weak since the change in the oxidation state of the clusters is low [141]. Again, the change in the oxidation state of the noble metal is suitable as a probe for spectroscopic studies.

A.1.4 Aim of the proposed experiments

The two main objects of the requested project are:

1. Experimental verification and refinement of the models explaining the different behaviour of the two catalyst classes, Pd-like and Pt-like, used in semiconducting gas sensors.
2. Analysis of the ageing mechanism of Pd catalyst loaded sensing layers with an in-situ measurement cell to understand the long-term instabilities of semiconducting gas sensors.

XANES and EXAFS will be used to determine the noble metals' oxidation states and short-range order, as well as local changes in crystal structure of the surrounding material. The experiments are carried out with two specially designed in-situ measurement cells, one of which we have recently developed and tested at HASYLAB [143].

A.1.5 Synthesis of the catalyst-loaded sensing materials

Semiconducting gas sensors with high surface-to-volume ratios are conventionally synthesised by various means, including sol-gel methods or chemical vapour deposition. We have recently introduced the preparation of ordered, nanoporous metal oxides with enhanced gas sensing properties [56],[38],[144]. For this project both conventionally prepared as well as ordered, nanoporous SnO_2 materials will be used for impregnation

with noble metal salts, followed by reduction, to obtain the noble metal clusters. In case of the porous samples, the regular pore structures allow for uniform and tuneable cluster sizes. The clusters reside as well-dispersed guest species within the porous host matrix.

A.2 Description of the results expected and their scientific relevance

A.2.1 Fundamental gain

The fundamental gain of the experiments at HASYLAB will be the experimental verification and further refinement of existing models regarding the interaction of catalyst clusters with the semiconductor surface in resistive semiconducting gas sensors. As mentioned before there are two classes of interaction, i.e. Pd-like catalysts that are thought to have electronic interaction with the main sensing material and Pt-like clusters which presumably interact chemically with the main sensing material. Another assumption to be verified is that Pd-like catalysts in freshly prepared sensors exist in the metallic state, showing Pt-like behaviour, meaning the interaction with the main sensing material is due to a spill-over effect. The first publications from 1991 related to this problem propose a strict separation of the two classes [134]. The spill-over from the Pd-clusters in metal state is neglected. Newer results propose a mixture of the two effects and in some cases even a chemical interaction as the main effect [145]. Existing experimental data, e.g. XPS, give only indirect evidence about oxidation states. XANES is expected to provide deeper insight and, thus, open up a new basis for discussion. Measurements of the local structure in the catalyst clusters will provide information about a possible spill-over effect. With these results it will be possible to come to a new understanding of the basic reaction mechanisms involved in the semiconductor-catalyst interaction system.

A.2.2 Practical gain

Apart from the above mentioned fundamental gain, further practical improvement are expected. A more fundamental understanding of the basic interaction of the catalyst particles with the sensing material will provide new insight into ageing processes in highly doped methane sensors. Special types of methane sensor based on SnO_2 contain high concentrations of Pd [141]. A better understanding of the ageing phenomena will make it possible to improve the composition of such sensors and possibly to avoid ageing. Since long term stability is a crucial criteria for many safety-related sensing applications, this might lead to a completely new field for their commercial usability.

A.3 Results

Ordered nanoporous SnO_2 was prepared by using a surfactant (CTABr) as a structure director as described elsewhere [56]. Samples were stabilized by a post-synthetic treatment with phosphoric acid (50 ml, $0,1 \text{ mol l}^{-1}$). Alternatively, commercially available, non-ordered porous SnO_2 (Merck) was used. 2 g of each sample were impregnated with a solution of 100 mg $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in 3 ml of water, stirred for two hours, and then dried at 70 *celsius* in convection oven. The samples were heat-treated at 600 °C in synthetic air for 100 hours to decompose the nitrate and to simulate ageing of the Pd clusters.

Aim of this measurement period was to investigate a possible correlation of the oxidation state of the Pd with the aging effects observed during sensor operation. Long-term operation of the sensor at elevated temperatures (typically around 500 °C) without exposition to the target gas (methane) leads to aging effects of the material lowering the sensor response. This ageing can be reversed by extensive treatments with methane in air (e.g. 5000 ppm for 4 h).

It was already shown that the above-described long term treatment leads to the oxidation of Pd(0) to Pd(II) [146],[147]. To investigate the impact of re-reduction by methane under conditions comparable to the sensors operation, methane was offered at a concentration of 5000 ppm in synthetic air for different times (2 h, 17 h) at different temperatures (300 °C, 600 °C). For comparison the material was also treated with methane with nitrogen as carrier gas at 600 °C. The XANES at the Pd LIII edge was used as a probe for the oxidation state of Pd. Measurements were carried out at the E4 beamline in fluorescence mode using a Si diode. The oxidation state of Pd is correlated with the intensity of the "white line", i.e. the absorption peak originating from the transition from the $2p_{3/2}$ core level to unfilled $4d$ states [148],[149], as well as with the fingerprint XANES region of the spectra.

treatment	white line intensity in %
After 100 h in synthetic air at 600 °C (oxidized state)	283
After 1 h in 5000 ppm methane in N_2 at 600 °C	214
After 3 h in 5000 ppm methane in N_2 at 600 °C	217
After 6 h in 5000 ppm methane in N_2 at 600 °C	222
After 2 h in 5000 ppm methane in synthetic air at 600 °C	230
After 17 h in 5000 ppm methane in synthetic air at 300 °C	251

Tabelle A.1: White line intensities after the different gas and heat treatments.

The intensities were determined by measuring the peak height of the spectra shown in figure A.4 (in % relative to the Pd reference sample); they are listed in table A.1. The values represent a relative measure for the oxidation state [148],[149]. Contrary

to the preceding measuring period, a reduction of the Pd(II) (i.e. a decrease of the white-line intensity) after methane treatment is observed. This is related to the different material used for gas treatments. The intensity changes significantly after the first hour of methane treatment in N_2 . Longer exposure does not lead to any further decrease of the intensity, indicating that full recovery of the catalyst is not possible by this treatment. We propose that this is caused by the SnO_2 which acts as an oxygen reservoir for the catalytic clusters. At $600^\circ C$ the lattice oxygen of SnO_2 is known to have high mobility [106]. This partial reduction may lead to a sensor recovery since the decreased oxygen content of the Pd clusters will amplify the interaction of the catalyst with the SnO_2 . Applying more realistic conditions, i.e. offering methane in synthetic air (instead of nitrogen) leads to further decrease of the reduction effect. Apparently, oxygen present in the gas phase shifts the equilibrium of the reduction/oxidation of the catalyst particles towards oxidation. Lowering the temperature causes also a decrease of the reduction effect, even after long-time exposition for 17 hours.

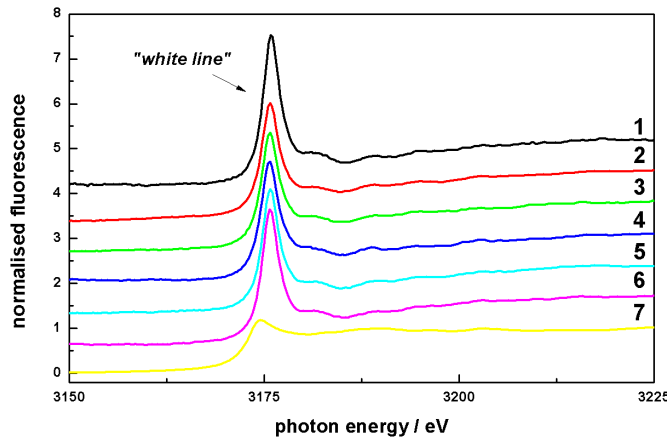


Abbildung A.4: Figure: Pd LIII edge XANES spectra of stabilized non-ordered porous SnO_2 initially containing ca. 5, % wt Pd(0) clusters after methane treatment with carrier gases. 1: after ageing (283 %); 2: 1 h CH_4 in N_2 $600^\circ C$ (214 %); 3: 3 h CH_4 in N_2 $600^\circ C$ (217 %); 4: 6 h CH_4 in N_2 $600^\circ C$ (222 %); 5: 2 h CH_4 in synth. air $600^\circ C$ (230 %); 6: 17 h CH_4 in synth. air $300^\circ C$ (251 %); 7: Pd-Referenz (100 %). White-line intensities (denoted in % of intensity compared to the Pd reference in the spectrum label) are correlated with the oxidation state of Pd [148],[149]. (Spectra are shifted for clarity.)

In summary, treatment with methane leads to partial reduction of Pd(II). Contrary to treatment with CO in N_2 no complete reduction to Pd(0) is achieved. Under realistic conditions only partial recovery of the catalytic clusters is possible. Further sensor measurements are planned to clarify if the observed effect is responsible for the sensor recovery measured earlier.

Tabellenverzeichnis

2.1	Verschiedene, in der Literatur bekannte Synthesen mesoporöser Metalloxide mit Hilfe von SBA-15- und KIT-6-Silika	21
2.2	Literaturbekannte Synthesen von Metalloxiden nach dem Endotemplatverfahren.	22
2.3	Zusammenfassung der strukturellen Parameter des mesoporösen Indiumoxids nach den verschiedenen Temperaturbehandlungen.	26
2.4	Für die Abbildungen verwendete Strukturdaten nach Marezio et al. [70]. .	29
2.5	Ladungsträgerdichten verschiedener Indiumoxide, der grau hinterlegte Wert wird in dieser Arbeit für Abschätzungen verwendet (siehe Text). . .	42
4.1	Zusammenfassung der strukturellen Parameter der verwendeten SBA-15- und KIT-6-Silikas.	56
4.2	Zusammenfassung der strukturellen Parameter der mesoporösen Indiumoxide und der dazugehörigen Templatmatrices.	59
4.3	Sprung im Widerstand bei Abschalten der Beleuchtung nach unterschiedlichen Beleuchtungsdauern.	70
4.4	Sensitivitäten bei 1,2 ppm und 2,4 ppm Ozon mit und ohne LED	75
4.5	Ergebnisse der Kurvenanpassungen zur Bestimmung der Zeitkonstanten der Ozonreaktion (oben: 1,2 ppm, unten: 2,4 ppm).	79
5.1	Sensitivitäten bei 1,2 ppm und 2,4 ppm Ozon mit und ohne LED	94
5.2	Grundwiderstände vor Ozonangebot mit und ohne LED-Beleuchtung . . .	94
5.3	Zeitkonstanten der Ozonreaktion auf 1,2 ppm bei Raumtemperatur mit und ohne Beleuchtung	98
5.4	Diffusionszeitkonstante der Reaktion auf Ozon mit Beleuchtung für 1,2 ppm und 2,4 ppm	99
A.1	White line intensities after the different gas and heat treatments.	114

Abbildungsverzeichnis

2.1	Klassifizierung von Physisorptionsisothermen nach IUPAC [7]	7
2.2	Klassifizierung von Hystereseformen in Adsorptions– bzw. Desorptionsisothermen nach IUPAC.	9
2.3	Schematische Darstellung der Strukturen der M41S–Silika. a) MCM–41 (2D hexagonal, Raumgruppe $p6mm$); b) MCM–48 (kubisch, Raumgruppe $1a\bar{3}d$); c) MCM–50 (lamellar, Raumgruppe $p2$). Grafik aus [19] abgewandelt von [26]	15
2.4	Bildungsmechanismus für mesoporöse Materialien über Strukturdirektoren. a) Reiner Flüssigkristall–Templatmechanismus; b) kooperativer Flüssigkristall–Templatmechanismus [19].	16
2.5	Schemadarstellung der Abhängigkeit der Porengrößen von SBA–15–Silika bei verschiedenen Synthesetemperaturen. (A) Zwischen 35 und 60°C sind kaum Verbindungen der Mesoporen über Mikroporen vorhanden; (B) bei ca. 100°C sind einzelne Mikroporen stark gewachsen und verknüpfen die Mesoporen; (C) ab 130°C sind keine Mikroporen mehr vorhanden, dafür aber eine gute Interkonnektivität der Mesoporen. Grafik abgeändert aus [31]	17
2.6	Schemadarstellung des <i>nanocasting</i> Verfahrens, abgewandelt aus [20]. . . .	18
2.7	Röntgendiffraktogramm im Kleinwinkelbereich von mesoporösem Indiumoxid nach der Präparation und nach verschiedenen Temperaturbehandlungen (siehe Text) [49].	24
2.8	Stickstoff–Physisorptionsisothermen und daraus berechnete Porenradienverteilungen von mesoporösem Indiumoxid nach der Präparation und nach verschiedenen Temperaturbehandlungen (siehe Text) [49].	25
2.9	Vergleich der spezifischen Oberflächen von im Sol–Gel–Verfahren hergestellten Referenzprobe und mesoporös strukturiertem Indiumoxid (<i>structure replication, nanocast</i>) nach den Temperaturbehandlungen [49].	26
2.10	Darstellung der kubischen Elementarzelle der Bixbyit–Modifikation des Indiumoxids mit insgesamt 80 Atomen. Es sind außerdem die beiden nicht–äquivalenten Plätze des Indiums im Gitter markiert (siehe Text). . .	28

2.11	Darstellung der beiden nicht äquivalenten Positionen, die das Indium im Kristallgitter besetzt. Der Unterschied liegt in der Anordnung des Sauerstoffs, bei der b-Position liegen die Sauerstoff-Zwischengitterplätze auf der Raumdiagonalen, bei der d-Position auf der Flächendiagonalen des Würfels, den die möglichen Plätze für die nächsten Nachbarn des Indiums bilden.	29
2.12	Ausschnitt der kubischen Elementarzelle entlang der (111)-Richtung: Die beiden nicht-äquivalenten Indiumplätze sind wiederum durch farbige Polyeder markiert. Die beiden möglichen Zwischengitterplätze für das Indium sind blau (c-site) und grün (a-site) markiert.	30
2.13	Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdrucks [71]. Im linken Bereich (rot) dominiert die Sauerstoff-Diffusion über Zwischengitterplätze, im rechten Bereich (blau) die über Fehlstellen. . . .	32
2.14	Schemadarstellung der chemischen Verarmung: Sauerstoff aus der Gasphase ionosorbiert und wird sehr schnell in das Gitter eingebaut. Die Diffusion im Gitter ist aber bei niedrigen Temperaturen stark unterdrückt. Somit kommt es zu einer Anreicherung von Sauerstoff in der oberflächennahen Schicht.	33
2.15	Berechnete Bandstruktur mit Sauerstoff-Fehlstellen (links) und Zwischengitter-Indium (rechts) inklusive Verschiebung der Energieniveaus in Abhängigkeit des Ladungszustandes. Beide Defekte zeigen ähnliche Eigenschaften, eine zweite Bandlücke, welche bei höheren Energien entsteht, sowie eine ähnliche Energieniveaushiftung bei Besetzung mit Elektronen. [80]	35
2.16	Lage der verschiedenen Defekte in In_2O_3 . Im oberen Bereich des Bildes ist die Art des Defektes in der Kröger-Vink Notation dargestellt. Zusätzlich wird die Lage in der Einheitszelle in der Wyckoff-Notation angehängt (z.B. b). Donatoren sind mit D markiert, Akzeptoren mit A. Die Aktivierungsenergien für Donatoren sind von der Leitungsbandunterkante aus gemessen, die für die Akzeptoren von der Valenzbandoberkante. Niveaus mit * befinden sich im Valenzband. Gefüllte Kreise stellen besetzte Elektronenzustände, offene Kreise unbesetzte Zustände dar [82]. .	37
2.17	Experimentell gemessener Absorptionskoeffizient α für (a) Bixbyit-analoges In_2O_3 und (b) Korund-analoges In_2O_3 . Die Insets zeigen jeweils die berechneten Koeffizienten [93].	39
2.18	DFT-berechnete Bandstruktur von Bixbyit-analogem In_2O_3 . Zwischen den grün dargestellten Niveaus, bzw. im Valenzband unterhalb des grünen Niveaus, findet der experimentell am stärksten beobachtete Übergang statt. Wegen der starken Unterschätzung der Bandlücke bei DFT-Rechnungen wurde die Lage des Leitungsbandes angepasst.[88] . . .	40

3.1	Kommerziell erhältliches gesockeltes Sensorsubstrat a). Das Substrat selbst besitzt eine interdigitale Elektrodenstruktur b). Die schwarze Linie markiert den Schnitt, der in c) dargestellt ist.	45
3.2	Aufbau zur Messung der Langzeitbeleuchtungseffekte unter verschiedenen Gasatmosphären: Eine Xe-Ultrahochdrucklampe erzeugt das Licht. Dieses kann mit Hilfe eines Filters vorgefiltert werden. Sowohl am Eingang zum Monochromator als auch an den Ausgängen zur Probe bzw. zum Referenzdetektor befinden sich steuerbare Blenden. Die Wellenlänge wird mit Hilfe eines Reflexionsgitters ausgewählt.	47
3.3	Spektrum der Xe-Dampfampe.	48
3.4	Spektrum der blauen LED, die für die Ozonmessungen unter Beleuchtung verwendet wurde. Das Maximum der Intensität liegt bei 459,6 nm und die Halbwertsbreite beträgt 40,5 nm.	49
3.5	Bild des verwendeten Sensorblocks aus Teflon mit eingebautem Sensor und blauer LED. Links bei abgeschalteter, rechts bei eingeschalteter LED.	50
3.6	Transmissionsmessung des im Sensorblock verwendeten Glasfensters.	51
3.7	Schemadarstellung der Gasmischanlage, die für die Ozonmessungen verwendet wurde.	52
3.8	Ozonkonzentration gemessen mit Thermo 49C.	53
3.9	Schemadarstellung der Pulsmessbox	53
3.10	Schemadarstellung des Logarithmiervverstärkers	54
4.1	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Probe SBA-15 senkrecht zur Porenachse (links) und der Probe KIT-6 (rechts).	56
4.2	Röntgendiffraktogramme im Kleinwinkelbereich der Probe M-In ₂ O ₃ -SBA15 und M-In ₂ O ₃ -KIT6.	57
4.3	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben M-In ₂ O ₃ -SBA15 (senkrecht zur Porenachse) und M-In ₂ O ₃ -KIT6. Die Insets zeigen jeweils die selektive Elektronenbeugung.	58
4.4	Repräsentative REM-Aufnahmen von KIT-6-Silca (a) und daraus abgeformtem mesoporösen In ₂ O ₃ nach einem (b), zwei (c) und drei (d) Imprägnierungsschritten. Die Insets zeigen jeweils Detailansichten eines einzelnen Partikels.	60
4.5	Reaktion auf O ₂ -Partialdruckänderungen des unstrukturierten Indiumoxids bei Raumtemperatur.	61
4.6	Reaktion auf O ₂ -Partialdruckänderungen des mesoporös strukturierten Indiumoxids bei Raumtemperatur.	62
4.7	Reaktion auf O ₂ -Partialdruckänderungen des mesoporös strukturierten Indiumoxids bei Raumtemperatur und unter Beleuchtung.	63
4.8	Reaktion auf O ₂ -Partialdruckänderungen des mesoporös strukturierten Indiumoxids bei 150 °C Betriebstemperatur.	64

4.9	Reaktion auf O_2 -Partialdruckänderungen des unstrukturierten Indiumoxids bei 250 °C Betriebstemperatur	65
4.10	Reaktion auf O_2 -Partialdruckänderungen des mesoporös strukturierten Indiumoxids bei 250 °C Betriebstemperatur.	66
4.11	Regenerierung des Grundwiderstands des Sensors M-In ₂ O ₃ -KIT6, basierend auf mesoporös strukturiertem Material, nach sukzessiver UV-Bestrahlung in synthetischer Luft bei Raumtemperatur.	68
4.12	Detailplots der Reaktion auf das Abschalten des UV-Lichts für Zyklus 1, 2 und 3; gemessen in synthetischer Luft bei Raumtemperatur; Sensor M-In ₂ O ₃ -KIT6, basierend auf mesoporös strukturiertem Material.	69
4.13	Regenerierung des Grundwiderstands des Sensors M-In ₂ O ₃ -KIT6, basierend auf mesoporös strukturiertem Material, nach sukzessiver UV-Bestrahlung in N ₂ bei Raumtemperatur.	71
4.14	Detailplots der Reaktion auf das Abschalten des UV-Lichts für Zyklus 2, 3 und 4; gemessen in N ₂ bei Raumtemperatur; Sensor M-In ₂ O ₃ -KIT6, basierend auf mesoporös strukturiertem Material.	72
4.15	Regenerierung des Grundwiderstands des Sensors Bulk-In ₂ O ₃ , basierend auf unstrukturiertem Material, nach sukzessiver UV-Bestrahlung in synthetischer Luft bei Raumtemperatur.	73
4.16	Regenerierung des Grundwiderstands des Sensors Bulk-In ₂ O ₃ , basierend auf unstrukturiertem Material, nach sukzessiver UV-Bestrahlung in N ₂ bei Raumtemperatur.	74
4.17	Widerstand des Sensors bei Angebot von 1, 2 ppm Ozon unter Beleuchtung (links oben), bei 2, 4 ppm Ozon unter Beleuchtung (links unten), bei 1, 2 ppm ohne Beleuchtung (rechts oben), bei 2, 4 ppm ohne Beleuchtung (rechts unten). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.	76
4.18	Fit zur Bestimmung der Zeitkonstanten für die Ozonreaktion (1, 2 ppm) mit (oben) und ohne (unten) Beleuchtung.	77
4.19	Fit zur Bestimmung der Zeitkonstanten für die Ozonreaktion (2, 4 ppm) mit (oben) und ohne (unten) Beleuchtung.	78
4.20	Reaktion des meosporös strukturierten Sensors M-In ₂ O ₃ -SBA15 auf 1, 2 ppm Ozonangebot bei Raumtemperatur. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Logarithmierverstärkers durchgeführt.	80
5.1	Schema zur Abschätzung des Interpartikulären Porenradius; angenommen wird hier eine sensitive Schicht mit dichtest gepackten Körnern.	83
5.2	Schematische Darstellung des Querschnitts eines mesoporös strukturierten Metalloxidpartikels in kubischer Symmetrie	84

5.3	Schemadarstellung der Messergebnisse bei den Messungen mit Sauerstoff-Partialdruckänderungen. a) Gleichgewichtseinstellung zwischen „eingefrorener“ Volumensauerstoffkonzentration und umgebender Atmosphäre begrenzt durch Sauerstoff-Diffusion b) Gleichgewichtseinstellung zwischen der Konzentration des Volumensauerstoffs und der umgebenden Atmosphäre nach Partialdruckwechsel begrenzt durch Sauerstoff-Diffusion c) Ionosorption/Sauerstoffeinbau gefolgt von einer Umladung der Oberfläche	87
5.4	Prozesse beim Abkühlen des Indiumoxids: Bei erhöhter Temperatur (oben) befindet sich die Oberfläche des Materials sowohl mit der Gasphase als auch mit dem Volumen im Gleichgewicht. Beim Abkühlen (mitte) wird zum einen die Zahl der freien Ladungsträger reduziert und zum anderen die Diffusion gehemmt. Bei niedriger Temperatur (unten) kann nun die Oberfläche wieder recht schnell ins Gleichgewicht mit der Gasphase kommen, jedoch benötigt der Ausgleich zwischen Volumen und oberflächennahem Bereich sehr lange Zeit, da die Diffusion stark gehemmt ist.	88
5.5	Schemadarstellung der Prozesse bei Bestrahlung des In_2O_3 mit Licht oberhalb der Bandkante: I: direkte Desorption von Adsorbaten; II: Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren; III: ein Loch rekombiniert mit einem Elektron eines Gittersauerstoffs und führt schließlich zum Ausbau des Sauerstoffs und in Folge zu einer Sauerstoff-Fehlstelle V_O	92
5.6	Schemadarstellung der Photoreduktion für unporöses Material (links) und mesoporöses Material (rechts); im unporösen Fall spielen zusätzlich Diffusionsprozesse aus dem von der Photoreduktion nicht betroffenen Kern eine Rolle.	98
5.7	Schema eines mesoporös strukturierten Indiumoxid-Korns; der rote Ausschnitt wird auf folgenden Seiten für die nähere Betrachtung der Mechanismen herangezogen.	99
5.8	Schematische Darstellung der Reaktion des mesoporösen Indiumoxids für 2 verschiedene Konzentrationen Ozon bei Beleuchtung mit blauem Licht; die Reduktion durch das Licht findet an der gesamten Oberfläche statt, die Oxidation durch das Ozon ist jedoch auf Grund der hohen Reaktivität und der Zahl der Oberflächenplätze auf einen bestimmten Bereich begrenzt (<i>ozone penetration depth</i> , siehe Text).	100
5.9	Ozonreaktion des Indiumoxidfilms integriert auf einer UV-LED. Die LED wird moduliert betrieben, d.h. sie wird alle 2 Minuten an- und wieder abgeschaltet [136].	103
A.1	Hierarchical structure of a resistive semiconducting gas sensor	110

A.2	Schematic of two grains in contact at different ambient conditions. The bulk (grey) is assumed to be conducting, the white area is the so called depletion layer. The resistance of this contact raises with the thickness of the depletion layer.	111
A.3	Left: Pt-cluster, chemical effect; right: PdO-Cluster, electronic effect . . .	111
A.4	Figure: Pd LIII edge XANES spectra of stabilized non-ordered porous SnO ₂ initially containing ca. 5, % wt Pd(0) clusters after methane treatment with carrier gases. 1: after ageing (283 %); 2: 1 h CH ₄ in N ₂ 600 °C (214 %); 3: 3 h CH ₄ in N ₂ 600 °C (217 %); 4: 6 h CH ₄ in N ₂ 600 °C (222 %); 5: 2 h CH ₄ in synth. air 600 °C (230 %); 6: 17 h CH ₄ in synth. air 300 <i>celsius</i> (251 %); 7: Pd-Referenz (100 %). White-line intensities (denoted in % of intensity compared to the Pd reference in the spectrum label) are correlated with the oxidation state of Pd [148],[149]. (Spectra are shifted for clarity.)	115

Literatur

- [1] T. Waitz, “Ordered Mesoporous Metal Oxides by Nanocasting: Synthesis Details, Characterization and Gas Sensing”, Diss., Gießen: Justus-Liebig-Universität, 2009.
- [2] B. Fultz und J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, 3. ed., Berlin: Springer, 2008, ISBN: 3540738851.
- [3] J. I. Goldstein, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, 3. ed., corr. print., New York, NY: Springer, 2007, ISBN: 9780306472923.
- [4] T. Sauerwald, “Untersuchung von Oberflächenprozessen mit Einfluss auf die Multisignalgewinnung von SnO₂- und WO₃-Gassensoren”, Diss., Gießen: Justus-Liebig-Universität, 2007.
- [5] D. Skiera, “Instabilität im Einschaltverhalten von WO₃-Gassensoren”, Diss., Gießen: Justus-Liebig-Universität, 2003.
- [6] M. J. Madou und S. R. Morrison, *Chemical sensing with solid state devices*, Boston: Academic Pr, 1989, ISBN: 0124649653.
- [7] K. S. W. Sing et al., “Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57(4), 603–619.
- [8] K. S. W. Sing und R. Williams, “Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials”, *Adsorption Science & Technology* 2004, 22(10), 773–782.
- [9] K. S. W. Sing, “Physisorption of nitrogen by porous materials”, *Journal of Porous Materials* 1995, 2(1), 5–8.
- [10] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60(2), 309–319.
- [11] M. Thommes, “Aspects of the Application of Density Functional Theory (DFT) and Monte Carlo simulation (MC) for micro/mesopore size analysis”, *Quantachrome Instruments Powder Tech Note* 31 2003.
- [12] P. I. Ravikovitch und A. V. Neimark, “Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFIT Method”, *The Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105(29), 6817–6823.

- [13] M. E. Davis, "Ordered porous materials for emerging applications", *Nature* 2002, 417(6891), 813–821.
- [14] J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis", *Solid State Ionics* 2000, 131(1-2), 175–188.
- [15] P. Maier-Laxhuber und F. Kaubek, "Sorptionskühlsystem", Pat. EP0368111, 1991.
- [16] C. T. Kresge et al., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature* 1992, 359(6397), 710–712.
- [17] F. Schüth, "Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials", *Chemistry of Materials* 2001, 13(10), 3184–3195.
- [18] G. J. d. A. A. Soler-Illia et al., "Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures", *Chemical Reviews* 2002, 102(11), 4093–4138.
- [19] F. Hoffmann et al., "Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials", *Angewandte Chemie International Edition in English* 2006, 45(20), 3216–3251.
- [20] M. Tiemann, "Repeated Templating", *Chemistry of Materials* 2008, 20(3), 961–971.
- [21] D. Enke, F. Janowski und W. Schwieger, "Porous glasses in the 21st century—a short review", *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, 60(1-3), 19–30.
- [22] B. T. Holland et al., "Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites", *Chemistry of Materials* 1999, 11(3), 795–805.
- [23] J. S. Beck et al., "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114(27), 10834–10843.
- [24] V. R. Choudhary und S. D. Sansare, "Thermal, hydrothermal and acid-base stability of highly siliceous MCM-41 mesoporous material", *Journal of Chemical Sciences* 1997, 109(4), 229–233.
- [25] K. Cassiers et al., "A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas", *Chemistry of Materials* 2002, 14(5), 2317–2324.
- [26] P. Selvam, S. K. Bhatia und C. G. Sonwane, "Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2001, 40(15), 3237–3261.

-
- [27] D. Zhao et al., "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures", *Journal of the American Chemical Society* 1998, 120(24), 6024–6036.
- [28] F. Kleitz, S. H. Choi und R. Ryoo, "Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes", *Chemical communications (Cambridge, England)* 2003, (17), 2136–2137.
- [29] C. G. Göltner et al., "Mesoporöse Silicate aus lyotrop-flüssigkristallinen Blockcopolymeremplaten", *Angewandte Chemie* 1998, 110(5), 633–636.
- [30] A. Monnier et al., "Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures", *Science* 1993, 261(5126), 1299–1303.
- [31] A. Galarneau et al., "Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis", *New Journal of Chemistry* 2003, 27(1), 73–79.
- [32] P. Dibandjo et al., "Synthesis of boron nitride with a cubic mesostructure", *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 92(1-3), 286–291.
- [33] J. Roggenbuck, T. Waitz und M. Tiemann, "Synthesis of mesoporous metal oxides by structure replication: Strategies of impregnating porous matrices with metal salts", *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 113(1-3), 575–582.
- [34] B. Tian et al., "General Synthesis of Ordered Crystallized Metal Oxide Nanoarrays Replicated by Microwave-Digested Mesoporous Silica", *Advanced Materials* 2003, 15(16), 1370–1374.
- [35] S. C. Laha und R. Ryoo, "Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates", *Chemical communications (Cambridge, England)* 2003, (17), 2138–2139.
- [36] E. Rossinyol et al., "Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications: E-MRS Fall Meeting - Nanostructured materials and nanotechnologies for new chemical sensors and alternative energy devices", *Sensors and Actuators B: Chemical* 2005, 109(1), 57–63.
- [37] W. Yue und W. Zhou, "Synthesis of Porous Single Crystals of Metal Oxides via a Solid-Liquid Route", *Chemistry of Materials* 2007, 19(9), 2359–2363.
- [38] T. Wagner et al., "Gas-sensing properties of ordered mesoporous Co_3O_4 synthesized by replication of SBA-15 silica", *Studies in Surface Science and Catalysis* 2007, 165, 347–350.
- [39] P. Shu et al., "Formation of mesoporous Co_3O_4 replicas of different mesostructures with different pore sizes", *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 123(1-3), 314–323.

- [40] C. Dickinson et al., “Formation Mechanism of Porous Single-Crystal Cr_2O_3 and Co_3O_4 Templated by Mesoporous Silica”, *Chemistry of Materials* 2006, 18(13), 3088–3095.
- [41] W. Zhou et al., “HRTEM of negative replicas of mesoporous silica”, *Studies in Surface Science and Catalysis* 2004, 154, 924–930.
- [42] M. Imperor-Clerc et al., “Crystallization of $\beta\text{-MnO}_2$ Nanowires in the Pores of SBA-15 Silicas: In Situ Investigation Using Synchrotron Radiation”, *Chemistry of Materials* 2004, 16(9), 1813–1821.
- [43] J. K. Shon et al., “Solvent-free infiltration method for mesoporous SnO_2 using mesoporous silica templates”, *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 120(3), 441–446.
- [44] B. Liu und R. T. Baker, “Factors affecting the preparation of ordered mesoporous ZrO_2 using the replica method”, *Journal of Materials Chemistry* 2008, 18(43), 5200–5207.
- [45] W. Shen et al., “Mesoporous CeO_2 and CuO-loaded mesoporous CeO_2 : Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property”, *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, 85(1-2), 157–162.
- [46] Y. Wang et al., “Weakly Ferromagnetic Ordered Mesoporous Co_3O_4 Synthesized by Nanocasting from Vinyl-Functionalized Cubic Ia3d Mesoporous Silica”, *Advanced Materials* 2005, 17(1), 53–56.
- [47] F. Jiao et al., “Ordered Mesoporous Fe_2O_3 with Crystalline Walls”, *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128(16), 5468–5474.
- [48] H. Yang et al., “One-Step Nanocasting Synthesis of Highly Ordered Single Crystalline Indium Oxide Nanowire Arrays from Mesostructured Frameworks”, *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125(16), 4724–4725.
- [49] T. Waitz et al., “Ordered Mesoporous In_2O_3 : Synthesis by Structure Replication and Application as a Methane Gas Sensor”, *Advanced Functional Materials* 2009, 19(4), 653–661.
- [50] W. Shen et al., “Synthesis and CO Oxidation Catalytic Character of High Surface Area Ruthenium Dioxide Replicated by Cubic Mesoporous Silica”, *Chemistry Letters* 2005, 34(3), 390–391.
- [51] J.-H. Smått et al., “Hierarchically Porous Metal Oxide Monoliths Prepared by the Nanocasting Route”, *Chemistry of Materials* 2006, 18(6), 1443–1450.
- [52] J.-H. Smått et al., “Synthesis of micrometer sized mesoporous metal oxide spheres by nanocasting”, *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 112(1-3), 308–318.

-
- [53] P. Yang et al., “Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework”, *Chemistry of Materials* 1999, 11(10), 2813–2826.
- [54] D. M. Antonelli und J. Y. Ying, “Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO_2 by a Modified Sol-Gel Method”, *Angewandte Chemie International Edition in English* 1995, 34(18), 2014–2017.
- [55] T. Brezesinski et al., “Templated Nanocrystal-Based Porous TiO_2 Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors”, *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131(5), 1802–1809.
- [56] T. Wagner et al., “Gas Sensing Properties of Ordered Mesoporous SnO_2 ”, *Sensors* 2006, 6(4), 318–323.
- [57] D. M. Antonelli, A. Nakahira und J. Y. Ying, “Ligand-Assisted Liquid Crystal Templating in Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieves”, *Inorganic Chemistry* 1996, 35(11), 3126–3136.
- [58] F. Schüth, “Endo- and Exotemplating to Create High-Surface-Area Inorganic Materials”, *Angewandte Chemie International Edition in English* 2003, 42(31), 3604–3622.
- [59] U. Ciesla et al., “Highly Ordered Porous Zirconias from Surfactant-Controlled Syntheses: Zirconium Oxide-Sulfate and Zirconium Oxo Phosphate”, *Chemistry of Materials* 1999, 11(2), 227–234.
- [60] C. J. Brinker et al., “Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy”, *Advanced Materials* 1999, 11(7), 579–585.
- [61] S. Sallard, T. Brezesinski und B. M. Smarsly, “Electrochromic Stability of WO_3 Thin Films with Nanometer-Scale Periodicity and Varying Degrees of Crystallinity”, *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111(19), 7200–7206.
- [62] T. Brezesinski et al., “Highly Crystalline WO_3 Thin Films with Ordered 3D Mesoporosity and Improved Electrochromic Performance”, *Small* 2006, 2(10), 1203–1211.
- [63] D. Fattakhova-Rohlfing et al., “Highly Organized Mesoporous TiO_2 Films with Controlled Crystallinity: A Li-Insertion Study”, *Advanced Functional Materials* 2007, 17(1), 123–132.
- [64] T. Waitz et al., “Ordered Nanoporous SnO_2 Gas Sensors with High Thermal stability”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2010, (submitted).
- [65] J. K. Shon et al., “Nano-propping effect of residual silicas on reversible lithium storage over highly ordered mesoporous SnO_2 materials”, *Journal of Materials Chemistry* 2009, 19(37), 6727–6732.

- [66] H. R. Hoekstra und K. A. Gingerich, "High-Pressure B-Type Polymorphs of Some Rare-Earth Sesquioxides", *Science* 1964, 146(3648), 1163–1164.
- [67] C. T. Prewitt et al., "The C rare earth oxide-corundum transition and crystal chemistry of oxides having the corundum structure", *Inorganic Chemistry* 1969, 8(9), 1985–1993.
- [68] A. Gurlo, P. Kroll und R. Riedel, "Metastability of Corundum-Type In_2O_3 ", *Chemistry - A European Journal* 2008, 14(11), 3306–3310.
- [69] D. Chu et al., "Tuning the phase and morphology of In_2O_3 nanocrystals via simple solution routes", *Nanotechnology* 2007, 18(43), 435605.
- [70] M. Marezio, "Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths", *1966*, 20(6), 723–728.
- [71] G. P. Wirtz und H. P. Takiar, "Oxygen Diffusion in Vapor-Deposited Indium Oxide Films", *Journal of the American Ceramic Society* 1981, 64(12), 748–752.
- [72] S. P. Harvey et al., "Surface versus bulk electronic/defect structures of transparent conducting oxides: I. Indium oxide and ITO", *Journal of Physics D: Applied Physics* 2006, 39(18), 3959–3968.
- [73] M. Ivanovskaya et al., "The features of thin film and ceramic sensors at the detection of CO and NO_2 ", *Sensors and Actuators B: Chemical* 2000, 68(1-3), 344–350.
- [74] G. Korotcenkov et al., "Crystallographic characterization of In_2O_3 films deposited by spray pyrolysis", *Sensors and Actuators B: Chemical* 2002, 84(1), 37–42.
- [75] G. Korotcenkov et al., "The influence of film structure on In_2O_3 gas response", *Thin Solid Films* 2004, 460(1-2), 315–323.
- [76] V. Golovanov et al., "Experimental and theoretical studies of indium oxide gas sensors fabricated by spray pyrolysis", *Sensors and Actuators B: Chemical* 2005, 106(2), 563–571.
- [77] J. H. W. de Wit, "Electrical properties of In_2O_3 ", *Journal of Solid State Chemistry* 1973, 8(2), 142–149.
- [78] R. L. Weiher, "Electrical Properties of Single Crystals of Indium Oxide", *J. Appl. Phys.* 1962, 33(9), 2834–2839.
- [79] J. H. W. de Wit, "The high temperature behavior of In_2O_3 ", *Journal of Solid State Chemistry* 1975, 13(3), 192–200.
- [80] P. Agoston et al., "Geometry, electronic structure and thermodynamic stability of intrinsic point defects in indium oxide", *Journal of Physics: Condensed Matter* 2009, 21(45), 455801.

- [81] S. Lany und A. Zunger, “Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides”, *Physical Review Letters* 2007, 98(4), 045501.
- [82] T. Tomita et al., “The origin of n-type conductivity in undoped In_2O_3 ”, *Applied Physics Letters* 2005, 87(5), 051911–051913.
- [83] S. F. J. Cox et al., “Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide”, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86(12), 2601.
- [84] S. F. J. Cox, “The shallow-to-deep instability of hydrogen and muonium in II-VI and III-V semiconductors”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2003, 15(46), R1727.
- [85] P. D. C. King et al., “Shallow donor state of hydrogen in In_2O_3 and SnO_2 : Implications for conductivity in transparent conducting oxides”, *Phys. Rev. B* 2009, 80(8), 081201–081204.
- [86] L. E. Halliburton et al., “Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor”, *Applied Physics Letters* 2005, 87(17), 172108.
- [87] P. Erhart et al., “Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap”, *Phys. Rev. B* 2007, 75(15), 153205–4.
- [88] A. Walsh et al., “Nature of the Band Gap of In_2O_3 Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100(16), 167402–167404.
- [89] R. L. Weiher und R. P. Ley, “Optical Properties of Indium Oxide”, *J. Appl. Phys.* 1966, 37(1), 299–302.
- [90] C. Xirouchaki et al., “Photoreduction and oxidation of as-deposited microcrystalline indium oxide”, *J. Appl. Phys.* 1996, 79(12), 9349–9352.
- [91] F. Matino et al., “Electronic structure of indium-tin-oxide films fabricated by reactive electron-beam deposition”, *Phys. Rev. B* 2005, 72(8), 085437.
- [92] Y. Gassenbauer und A. Klein, “Electronic and Chemical Properties of Tin-Doped Indium Oxide (ITO) Surfaces and ITO/ZnPc Interfaces Studied In-situ by Photoelectron Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110(10), 4793–4801.
- [93] P. D. C. King et al., “Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 ”, *Phys. Rev. B* 2009, 79(20), 205211–10.
- [94] C. A. Pan und T. P. Ma, “Work function of In_2O_3 film as determined from internal photoemission”, *Applied Physics Letters* 1980, 37(8), 714–716.
- [95] R. Williams, “Photoemission of Electrons from Silicon into Silicon Dioxide”, *Phys. Rev.* 1965, 140(2A), A569.

- [96] G. Abstreiter et al., “Internal photoemission – a suitable method for determining band offsets in semiconductor heterostructures”, *Surface Science* 1986, 174(1-3), 313–317.
- [97] S. R. Sarath Kumar und S. Kasiviswanathan, “Role of oxygen vacancies in the high-temperature thermopower of indium oxide and indium tin oxide films”, *Semiconductor Science and Technology* 2009, 24(025028), 1–7.
- [98] I. Hamberg und C. G. Granqvist, “Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows”, *J. Appl. Phys.* 1986, 60(11), R123–R160.
- [99] M. A. Abdullaev et al., “Effects of the Preparation Procedure and In_2O_3 Thickness on the Electrical and Photovoltaic Properties of In_2O_3 ceCuInSe_2 Heterostructures”, *Inorganic Materials* 2004, 40(11), 1181–1185.
- [100] X. Li et al., “Transparent conductive oxide thin films of tungsten-doped indium oxide”, *Thin Solid Films* 2006, 515(4), 2471–2474.
- [101] J. R. Bellingham, W. A. Phillips und C. J. Adkins, “Electrical and optical properties of amorphous indium oxide”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 1990, (28), 6207.
- [102] J.-S. Cho, K. H. Yoon und S.-K. Koh, “Microstructure of indium oxide films in oxygen ion-assisted deposition”, *Thin Solid Films* 2000, 368(1), 111–115.
- [103] A. Oprea et al., “Transport and gas sensing properties of In_2O_3 nanocrystalline thick films: A Hall effect based approach”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2009, 139(2), 322–328.
- [104] D. Zhao et al., “Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores”, *Science* 1998, 279(5350), 548–552.
- [105] J. J. Olivero und R. L. Longbothum, “Empirical fits to the Voigt line width: A brief review”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 1977, 17(2), 233–236.
- [106] B. Kamp, R. Merkle und J. Maier, “Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2001, 77(1-2), 534–542.
- [107] D. Vollath, *Nanomaterials: An introduction to synthesis, properties and application*, Weinheim: Wiley-VCH, 2008, ISBN: 9783527315314.
- [108] J. Chang und E. Johnson, “Surface and bulk melting of small metal clusters”, *Philosophical Magazine* 2005, 85(30), 3617–3627.
- [109] A. Klein, “Electronic properties of In_2O_3 surfaces”, *Applied Physics Letters* 2000, 77(13), 2009–2011.
- [110] J. C. Bourgoin und J. W. Corbett, “Enhanced diffusion mechanisms”, *Radiation Effects* 1978, 36(3), 157–188.

-
- [111] J. Ding et al., “Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2001, 77(3), 597–613.
- [112] L. Bárdos und M. Libra, “Effect of the oxygen absorption on properties of ITO layers: Special Issue Polymer Physics”, *Vacuum* 1989, 39(1), 33–36.
- [113] V. V. Kissine, S. A. Voroshilov und V. V. Sysoev, “A comparative study of SnO₂ and SnO₂:Cu thin films for gas sensor applications”, *Thin Solid Films* 1999, 348(1-2), 304–311.
- [114] B. Ruhland, T. Becker und G. Müller, “Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO₂ surfaces”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 1998, 50(1), 85–94.
- [115] G. Korotcenkov et al., “In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2004, 99(2-3), 297–303.
- [116] B. Claflin und H. Fritzsche, “The Role of oxygen diffusion in photoinduced changes of the electronic and optical properties in amorphous indium oxide”, *Journal of Electronic Materials* 1996, 25(11), 1772–1777.
- [117] G. Heiland, E. Mollwo und F. Stöckmann, “Electronic Processes in Zinc Oxide”, *Advanced Solid State Physics* 1959, 8, 191.
- [118] G. Faglia et al., “Metal Oxide Nanocrystal for Gas Sensing”, in: *IEEE Sensors 2004 Conference, Vienna, Austria*, Vienna, 2004, 182.
- [119] B. Pashmakov, B. Claflin und H. Fritzsche, “Photoreduction and oxidation of amorphous indium oxide”, *Solid State Communications* 1993, 86(10), 619–622.
- [120] H. Fritzsche, B. Pashmakov und B. Claflin, “Reversible changes of the optical and electrical properties of amorphous InO_x by photoreduction and oxidation: Special Issue Dedicated to Professor Bernhard Seraphin”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1994, 32(4), 383–393.
- [121] G. Heiland, “Feldeffekt und Photoleitung an ZnO-Einkristallen”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1958, 6(2-3), 155–168.
- [122] M. Bender et al., “Dependence of the photoreduction and oxidation behavior of indium oxide films on substrate temperature and film thickness”, *J. Appl. Phys.* 2001, 90(10), 5382–5387.
- [123] A. Gurlo et al., “In₂O₃ and MoO₃–In₂O₃ thin film semiconductor sensors: interaction with NO₂ and O₃”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 1998, 47(1-3), 92–99.
- [124] A. Mills, S.-K. Lee und A. Lepre, “Photodecomposition of ozone sensitised by a film of titanium dioxide on glass”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003, 155(1-3), 199–205.

- [125] A. Naydenov, R. Stoyanova und D. Mehandjiev, "Ozone decomposition and CO oxidation on CeO_2 ", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1995, 98(1), 9–14.
- [126] A. Dixit et al., "Robust room temperature persistent photoconductivity in polycrystalline indium oxide films", *Applied Physics Letters* 2009, 94(25), 252105–3.
- [127] S. R. Morrison, "Iron Cyanide as a Surface State to Prevent ZnO Photolysis in Vacuum", *J. Vac. Sci. Technol.* 1970, 7(1), 84–89.
- [128] K. Otsuka, T. Yasui und A. Morikawa, "Rapid Diffusion of Oxygen Ions in Indium Oxide during Reduction-oxidation", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1983, 56(7), 2161–2162.
- [129] P. B. Weisz, "Effects of Electronic Charge Transfer between Adsorbate and Solid on Chemisorption and Catalysis", *J. Chem. Phys.* 1953, 21(9), 1531–1538.
- [130] G. Sberveglieri, "A new technique for growing large surface area SnO_2 thin film (RGTO technique)", *Semiconductor Science and Technology* 1990, 5(12), 1231.
- [131] G. Faglia et al., "Electrical and structural properties of RGTO- In_2O_3 sensors for ozone detection", *Sensors and Actuators B: Chemical* 1999, 57(1-3), 188–191.
- [132] M. Z. Atashbar et al., "Investigation on ozone-sensitive In_2O_3 thin films", *Thin Solid Films* 1999, 354(1-2), 222–226.
- [133] E. Gagaoudakis et al., "The influence of deposition parameters on room temperature ozone sensing properties of InO_x films", *Sensors and Actuators B: Chemical* 2001, 80(2), 155–161.
- [134] N. Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical* 1991, 5(1-4), 7–19.
- [135] S. Bianchi et al., "Indium oxide quasi-monodimensional low temperature gas sensor: Eurosensors XIX - Eurosensors XIX - The 19th European Conference on Solid-State Transducers", *Sensors and Actuators B: Chemical* 2006, 118(1-2), 204–207.
- [136] C. Y. Wang et al., "Integration of In_2O_3 nanoparticle based ozone sensors with GaInN/GaN light emitting diodes", *Applied Physics Letters* 2007, 91(10), 103509–3.
- [137] S. M. Sze und K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3. ed., Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2007, ISBN: 9780471143239.
- [138] T. Sauerwald, D. Skiera und C.-D. Kohl, "Selectivity enhancement of gas sensors using non-equilibrium polarisation effects in metal oxide films", *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 2007, 87(3), 525–529.

-
- [139] M. Liess, “Electric-field-induced migration of chemisorbed gas molecules on a sensitive film—a new chemical sensor”, *Thin Solid Films* 2002, 410(1-2), 183–187.
- [140] *BMBF Verbundprojekt MesSen*, Förderkennzeichen 13N9135.
- [141] *BMBF Verbundprojekt Sensys*, Förderkennzeichen 16SV1567.
- [142] D. Ciuparu und L. Pfefferle, “Methane combustion activity of supported palladium catalysts after partial reduction”, *Applied Catalysis A: General* 2001, 218(1-2), 197–209.
- [143] H. Huwe und M. Fröba, “A new in situ cell for XAFS investigations”, 2004, 11(4), 363–365.
- [144] T. Wagner et al., “Ordered mesoporous ZnO for gas sensing: Semiconductor Gas Sensors. Proceedings of the Fifth International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, SGS 2006”, *Thin Solid Films* 2007, 515(23), 8360–8363.
- [145] G. Korotcenkov et al., “Influence of surface Pd doping on gas sensing characteristics of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis: Papers from the 3rd International Seminar on Semiconductor Gas Sensors”, *Thin Solid Films* 2003, 436(1), 119–126.
- [146] T. Wagner et al., *XAS Investigation of the Behavior of Noble Metal Clusters in Nanoporous Semiconducting Gas Sensors: HASYLAB Annual Report 2007*,
- [147] T. Wagner et al., *XANES Investigation of Palladium Clusters in Nanoporous Semiconducting Gas Sensors: HASYLAB Annual Report 2008*,
- [148] J. E. Müller, O. Jepsen und J. W. Wilkins, “X-ray absorption spectra: K-edges of 3d transition metals, L-edges of 3d and 4d metals, and M-edges of palladium”, *Solid State Communications* 1982, 42(5), 365–368.
- [149] M. Benfatto et al., “Role of multielectron excitations in the L₃ XANES of Pd”, *Solid State Communications* 1983, 46(5), 367–370.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl für die Möglichkeit, diese Arbeit anzufertigen und die wertvollen Anregungen und Diskussionen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael Tiemann, für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe am Institut für Anorganische und Analytische Chemie und die Übernahme des Korreferats. Auch seine stete Diskussionsbereitschaft hat mir im Verlauf dieser Arbeit sehr weitergeholfen.

Ich möchte mich bei meinen Kommilitonen aus den Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Kohl und Herrn Prof. Tiemann für die vielfältige Unterstützung und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

Im Besonderen möchte ich Dr. Tilman Sauerwald für die vielen Diskussionen und Ideen danken, die ebenfalls großen Anteil an der erfolgreichen Durchführung dieser Arbeit hatten.

Ich danke Dr. Thomas Waitz im speziellen für die sehr schönen Indiumoxidproben, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ich bedanke mich bei Anja, meiner Mutter und Stefanie Haffer für das Korrekturlesen.

Frau Alexandra Gabriel möchte ich unter anderem für die Unterstützung bei sämtlichen organisatorischen Tätigkeiten danken.

Den Werkstätten der Physik und der Chemie gilt mein Dank für die Unterstützung bei der Lösung meiner technischen Probleme.

Ich möchte mich bei allen technischen Angestellten der Chemie bedanken, die mir im Laufe meiner Promotion bei vielen Messungen behilflich waren.

Ganz besonderer Dank gilt Anja für die Unterstützung und Geduld während der Durchführung meiner Arbeit.

Dank gilt auch meinen Eltern, die mir dieses Studium erst ermöglicht haben.